

AROMÁS VEGYÜLETEK VIZSGÁLATA HÉVIZEKBEN ÉS KELETKEZÉSÜK KÍSÉRLETI MODELLEZÉSE

Doktori értekezés

Készítette:
Fekete József

Témavezető:
Hetényi Magdolna
az MTA rendes tagja

Konzulens:
Sajgó Csanád
a földtudomány kandidátusa

MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont
Földtani és Geokémiai Intézet

Környezettudományi Doktori Iskola
Ásványtani, Geokémiai és Közöttani Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

2013

Szeged

1. Bevezetés.....	2
1.1 Célkitűzések	3
1.2 Irodalmi áttekintés.....	4
2. Földtani háttér, minták és módszerek.....	10
2.1 Geológiai háttér	10
2.2 Hévízminták	12
2.3 Vizes hőkezeléses kísérletek	16
3. Vizes fázisú hőkezeléses kísérletek.....	20
3.1 Bevezetés.....	20
3.2 Felmérő kísérletek, oxidatív körülmények között.....	21
3.3 Kísérletek redukzív körülmények között	23
3.3.1 Vak mérések	23
3.3.2 Fenol mérések	24
3.3.3 Benzol és alkilbenzolok a kísérleti anyagokban	26
3.3.4 Policiklikus aromás szénhidrogének a kísérleti anyagokban	30
3.3.5 Heteroaromás vegyületek a kísérleti anyagokban	33
3.3.6 Fenolok a kísérleti anyagokban.....	36
3.4 Következtetések	38
3.5 Összefoglalás.....	42
4. Összefüggés a hévizek hőmérséklete, szerves anyagának bomlása és szerves összetevői között.....	43
4.1 A hévizek csoportosítása.....	43
4.2 A hévizek szerves és szervesetlen összetétele.....	44
4.2.1 A hévizek szerves kémiai paraméterei.....	50
4.2.2 Szerves vegyületek a hévizekben	57
4.3 A hévizekben és a kísérletekben mért szerves vegyületek összehasonlítása	62
4.4 Összegzés, következtetések.....	64
5. A szerves anyag eredetének meghatározása.....	65
6. Összegzés és következtetések	69
7. Summary	72
8. Köszönetnyilvánítás	76
Irodalomjegyzék.....	78
Függelék: a hévizekben és a kísérletekben mért szerves vegyületek koncentrációi	88

1. Bevezetés

A Pannon-medence mélységi vizei jelentős mennyiségben tartalmazhatnak oldott szerves anyagokat. A több mint tizenöt éve, a Johan Béla Országos Közegészségügyi Intézetben (OKI) megkezdett kutatások – amelyekhez később a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézete (MTA GKKI) és a Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI) is csatlakozott – során vizsgált több száz víz közel felében mutattak ki illékony, mono-, di- és poliaromás szerves vegyületeket (pl. Kárpáti és Klopp, 1994a, b; Kárpáti, 1999; Kárpáti et al., 1999).

Ezen vegyületek között vannak mérgező és/vagy rákkeltő hatású anyagok (pl. benzol, fenolok, poliaromás szénhidrogének), illetve a használt kezelési technológiáktól függően klórfenolok, klórozott dibenzofuránok és bifenilek, és egyéb klórozott szénhidrogének is keletkezhetnek belőlük (Johnsen et al, 1989; Kárpáti et al. 1995, 1996a, b, c; 1999; Varsányi et al. 2002). Ezek sokszor nehezen vagy természetes úton nem lebomló, súlyosan mérgező vegyületek. Mivel a hévizeket a balneológiai célú felhasználás mellett Magyarország bizonyos területein ivóvízhez is keverik (nagy arzéntartalmú ivóvíz esetén), ezen szerves vegyületek egészségügyi kockázatot is jelenthetnek. Eredetük és viselkedésük ismerete épp ezért rendkívül fontos annak ellenére, hogy a jelenlegi jogszabályok szerint csak bizonyos szerves összetevők vizsgálata kötelező (pl. benzol).

Az oldott szerves anyagok jelenléte a hévizekben az egészségügyi kockázatok mellett a geotermális energia felhasználása során is problémát jelent. Mivel a szerves vegyületek egy része jellemzően nagy molekulákból álló, főleg humin anyag, molekulaméretük nagymértékben függ a víz tulajdonságaitól: hőmérséklet, nyomás, redox viszonyok, egyéb oldott anyagok jelenléte stb. A geotermikus visszasajtoló kutakban kicsapódó vagy koaguláló szerves anyagok a szűrőket és a közetpórusokat eltömítve a visszasajtolás hatékonyságát ronthatják.

A fentebb sorolt okok miatt fontosnak és célszerűnek tartom a hévizekben oldott szerves anyagok vizsgálatát még akkor is, ha elfogadjuk, hogy a vizekben lejátszódó szerves és szervetlen kémiai reakciók, a különféle korú és összetételű vizek keveredése, valamint a Pannon-medencében helyenként uralkodó nagy hőmérséklet hatása megnehezíti az összefüggések megállapítását, és a párhuzamosan lejátszódó folyamatok súlyozása is csak becsülhető.

Értekezésem témája része egy OTKA (nyt szám: T 48829) kutatásnak: „A magyarországi termálvíz kincs szervesgeokémiai jellemzése: termálvíz kerogén/bitumen kölcsönhatás geokémiai kutatása”, amely döntő részben munkahelyemen folyt (Sajgó, 2010), és ennek keretében végeztem kutatásaimat.

1.1 Célkitűzések

Értekezésemben kitűzött célok az alábbiak:

- 1) Bemutatom, hogy a vizsgált hévizekben a szerves anyag bomlása, ami a korábbi vizsgálatok (Vető et al., 2004b; Fekete et al., 2009; 2010b) alapján jelentősen befolyásolja a vizek szervetlen kémiai összetételét (hidrogén-karbonát, nátriumtartalom), egyben forrása az oldott aromás szerves vegyületeknek. Ez utóbbi vegyületek egy adott küszöbhőmérséklet felett jelennek meg, és koncentrációjuk nem függ a mért oldott szervesanyag-tartalom nagyságától (TOC), sem a kiindulási szerves anyag eredetétől (szárazföldi – tengeri).
- 2) Kísérleti körülmények között modellezem a vízben oldódó aromás szerves vegyületek keletkezését. Megvizsgálom, hogy a különféle szerves anyagokból (humín- és fulvosavak, bitumen, lignit és geotermális felhasználás során vízből kivált szerves anyag) jellemzően milyen kromatografálható aromás vegyületek keletkeznek vizes közegben történő hőkezelés hatására.
- 3) A kísérletekben vizsgált szerves anyagokból keletkezett vegyületek minősége és mennyisége, valamint ezek arányai alapján valószínűsítem a vizsgált hévizek oldott szerves anyagainak eredetét, azaz a keletkezésükért felelős prekursor szerves anyag típusát. A kísérletek során keletkezett szerves vegyületek vizsgálata alapján jellemzem a vizsgált hévizeket, területi jellegzetességeket (fáciest) keresve, az oldott szerves vegyületek eredetén túl azok érettségének kor, hőmérséklet, illetve mélység függését figyelembe véve.

Hangsúlyozottan nem tekintem célnak a természetben vagy a kísérletek során lejátszódó szerves kémiai reakciók bemutatását. A szakirodalom alapján a kémiailag összetett (aromás és alifás, hidrofil és hidrofób részeket, sokféle funkciós csoportot, heteroatomokat tartalmazó), nagy molekulású kiindulási anyagok vizes hőkezelése esetében lejátszódó reakciók leírását nem tartom lehetségesnek. Az általában egy modellvegyületen, és gyakran savas (foszforsav,

hangyasav) vagy agyagásvány katalizátor jelenlétében, vagy szerves oldószerben, az általam alkalmazottól eltérő idő- és hőmérsékleti skálán végzett kísérletek áttekintése alapján a feltételezhetően lejátszódó kémiai reakciókat a kutatásom során vizsgált anyagok lehetséges bomlási és keletkezési folyamatainak megértése, illetve értelmezése céljából gyűjtöttem össze (1.2 fejezet). Ezzel azt kívánom bemutatni, hogy a leírt folyamatoknak van publikált és jól definiált reakciókinetikai alapja.

1.2 Irodalmi áttekintés

A felszín alatti vizekben oldott szerves anyag jelentős szerepet játszik a diagenetikus folyamatokban, és így a vizek szervesetlen kémiai összetételének kialakításában az alábbi tulajdonságok miatt: 1) befolyásolják a pH-t (és a víz pufferkapacitását), 2) képesek oldatba vinni közönségesen nem oldódó fém vagy egyéb szervesetlen (komplexxképzés) vagy szerves (n-alkánok a humin anyagok hidrofób részein) anyagokat; 3) befolyásolják az oldat redox potenciálját; 4) bakteriális vagy termikus úton dekarboxileződésre hajlamosak, így szénhidrogén gázokat és széndioxidot termelnek, ami a karbonátok és egyéb ásványok oldódását elősegíti (Curtis, 1978; Schmidt és McDonald, 1979; Kharaka et al., 1980, 1983).

A sekély felszín alatti vizek literenként általában milligrammos nagyságrendben tartalmaznak oldott szerves anyagokat, amelynek jelentős része (akár 90%-a) humin- és fulvosavakból áll (Leenheer et al., 1974; Thurman, 1984). Az oldott szerves anyag mennyisége és a humin anyagok aránya általában nagyobb a telítetlen zónában, főleg a talajokban.

Meg kell jegyezni, hogy a szakirodalomban alig található kőolajokkal kapcsolatban nem levő hévizek aromás vegyületeivel foglalkozó dolgozat (Di Gioia et al., 2006; Barreiro et al., 2009). Kharaka et al. (1985) és az ebben idézett publikációk, a nagy szervesanyag-tartalmú vizeket (elsősorban acetát és propionát ionok) kőolajtelepekhez kapcsolódó rétegvizeknek (oil field water, továbbiakban: rétegvíz) tartják.

Di Gioia et al. (2006) egy olaszországi (Calabria), nagy kéntartalmú hévforrásban vizsgálták kéntartalmú komponensek (elemi kén és poliszulfid anionok), fenolok, telített és telítetlen alkoholok és zsírsavak koncentrációit, mely utóbbiakat alga eredetűnek határozták meg. González-Barreiro et al. (2009) négy spanyolországi (Ourense) forrásból mutattak ki számos szerves vegyületet, köztük alifás és illó aromás szénhidrogéneket, heteroatomos és

heteroaromás vegyületeket. A szerzők a mért szerves molekulákat alga-, huminsav- és szárazföldi növény-eredetű bomlástermékeknek tartják.

Geotermális rendszereken belül is folyik oldott szerves vegyületek (és az ezekkel kölcsönható szervetlen alkotók, például szulfáttartalom) vizsgálata (A. Vetter szóbeli közlése), de a kutatás tárgya főleg a baktériumok és a mikrobiális közösség foszfolipid biológiai markerek segítségével történő vizsgálata (Vetter et al., 2011).

A rétegvizekben található szerves savanionokat Kharaka et al. (1985) és az általuk említett szerzők a kerogén (Jurg és Eisma, 1964; Eisma és Jurg, 1967; Kharaka et al., 1983) és kőolaj gyanta és aszfaltén frakcióinak (Kharaka et al., 1985) termokatalitikus vagy bakteriális bomlástermékeinek tekintik.

A (kőolaj előfordulásokhoz kapcsolódóan előforduló) rétegvizek szervesanyag-tartalma jóval nagyobb lehet, mint a felszíni vizeké. Ezek hőmérséklete általában 40 és 200°C között van, főleg acetát és egyéb karbonsav észterek találhatóak bennük, akár g/l-es koncentrációban (Willey et al., 1975; Carothers és Kharaka, 1978, Surdam és Crossey, 1984). Mennyiségüket főleg a hőmérséklet és a tárolóközet kora határozza meg. 80°C körüli ugrásszerű megjelenésük után koncentrációjuk csökken a növekvő hőmérséklettel, (Kharaka et al., 1983). Ennek oka a vegyületek dekarboxileződése, ami széndioxid és szénhidrogén gázok keletkezésével jár (Kharaka et al., 1983; Drummond and Palmer, 1985; 1986).

Rétegvizekben aminosavat mutattak ki. Degens et al. (1964) az aminosavak dúsulásáért az agyagok membránszűrő tulajdonságával magyarázta. Rapp (1974) megállapította, hogy az olajmezőkkel kapcsolatban álló források vizében is megjelenő aminosavak a prekursor fehérjék kémiai lebomlását valószínűsítik mikrobiális folyamatok helyett. Rövid szénláncú szénhidrogén gázokat és nem illékony szerves savakat is kimutatott a vizekből.

A rétegvizekben a szénhidrogén gázok mennyisége nő a növekvő nyomással, csökkenő sótartalommal és 75°C felett a növekvő hőmérséklettel (Haas, 1978; Randolph, 1978). A folyékony szénhidrogének koncentrációja szintén nő a növekvő hőmérséklettel és a csökkenő sótartalommal (Price, 1978).

Aromás vegyületek (főleg PAH-ok és fenolok) koncentrációit – az említett rétegvizeken és a kőolajkutatással vagy migrációval kapcsolatban vizsgált üledékeken kívül – elsősorban felszíni vizekben és még inkább ezek recens üledékeiben vizsgálták. Wakeham et al. (1979, 1980) három svájci és egy Észak-amerikai tó üledékeiben vizsgálta a PAH-ok eloszlását. Eredményeik alapján a recens tóüledékekben lejátszódó korai diagenézis jelentős (mg/kg nagyságrendű) PAH (főleg perilén és fenantrén) forrása lehet. A PAH-ok és alkil homológjaik minőségi és mennyiségi eloszlása tavanként eltérő. Zakaria et al. (2002) vizsgálták a PAH

szennyezők mennyiségét és eloszlását malajziai folyóüledékekben és tengerparti üledékekben, és megállapították ezek fő forrásait.

A magyarországi hévizek oldott szerves anyagaival többen is foglalkoztak. Varsányi (1985) és Varsányi és Bertalan Balogi (1985) a – főleg DK-magyarországi – felszín alatti és hévizek huminsavait és ezek viselkedését vizsgálta. Azt állapították meg, hogy a különféle korú és eredetű vizek szerves anyagában a huminsavak mennyisége eltérő. A hévizekben a huminsav lebomlik, és nem-humin szerves anyagok keletkeznek, valamint megállapítható, hogy a mélyebb vizekben előforduló huminsavak az E_4/E_6 abszorbancia mérések alapján aromásabb karakterűek, mint a sekélyebbekből származók. Varsányi (1994) és Vető et al. (1998) szervesetlen alkotók, széndioxid, KOI és szénhidrogén gázok eloszlása alapján kimondják, hogy a szerves anyag aerob, majd mélyebben anaerob bomlása, ami CO_2 termeléssel jár, alapvetően befolyásolja a mélységi vizek hidrogén-karbonát-, nátrium-, ammónia- és jódtartalmát. Varsányi et al. (1997) 25, DK-Magyarországról származó meteorikusnak tekintett ($\text{Cl}^- < 138 \text{ mg/l}$, $-12,7 < \delta^{18}\text{O} < -8,4$) víz vizsgálata alapján megállapította többek között a következőket: a legmélyebbről, azaz a pontusi – pannon (most már felső- és alsópannon) határ közeléből származó vizek a meteorikus komponens mellett az alsóbb rétegekből kipréselődött rétegvizet is tartalmaznak. A nátrium-, lítium-, bór- és fluoridion fő forrásaként az aluminoszilikát ásványok bomlását jelöli meg. A széndioxidot szerves eredetűnek tekinti, és megállapítja azt, hogy az acetátból történő metánképződés a szervesanyag-tartalomtól függetlenül történik a hévizekben. Varsányi et al. (2002) a vizekben oldott szerves anyagok minőségét vizsgálva megállapította, hogy a huminsavak, alkilfenolok és alifás savak koncentrációja és a vegyületek aromassága a hőmérséklettől, a szerves geokémiai fáciestől (lerakó környezet, szerves anyag típusa), és a litológiától egyaránt függ.

A korábban már említett OKI – MÁFI – MTA GKKE együttműködésből sok publikáció készült (pl. Kárpáti et al., 1999; Vető és Bertalan-Balogi, 1994; Vető et al., 2004a), amelyek egy részében (a későbbiekben) én is közreműködtem (pl. Sajgó et al., 2007a, b; 2008; 2009; 2010; Fekete et al., 2008; 2009; 2010a, b; 2011). A kutatás során tanulmányozott több mint 500 hévíz közül kb. 200-ban, főként a nagyobb hőmérsékletű hévizekben jelentős mennyiségben (akár 10 mg/l felett) találtak különféle oldott szerves vegyületeket: mono-, di-, poli- és heteroaromás szénhidrogének, fenolok és. alkil-származékaik, alkil-benzolok, alkil-tiofének, tetrahidrotiofén, tetrahidrotiopyrén alkil származékai, alkil-dihidro-indének, etil-indán, alkil-fenolok, tetralin és metil származékai, naftalin és alkil származékai, 1,1-bifenil és metil, etil és hidroxil származékai, alkil-benzotiofének, 1,2-dihidro-acenaftilén, dibenzofurán és metil származékai, 9H-fluorén és metil származékai, xantén, dibenzotiofén és metil

származékai, fenantrén és metil származékai, 9H-karbazol, mono-, di- és trimetil-karbazolok, fluorantén, pirén, 11H-benzofluorén és zsírsavak (C6-C16) stb. (összesen több mint 500 vegyület) (Sajgó et al., 2007a).

A szerves anyagok alapján a vizeket három csoportba sorolták (Kárpáti, 1999):

1) A termál karsztvizek kis sótartalmú és kis szervesanyag-tartalmú vizek, esetenként jelentős kén (pl. Hévíz) vagy radontartalommal (pl. Gellért-hegyi források).

2) Karbonátos kőzetből származó nagy kéntartalmú vizek. Jellemzőjük a nagy keménység és sótartalom, a sokfajta szerves kénvegyület jelenléte és a fenolok hiánya, vagy kisebb mennyisége (főleg Nyugat-Dunántúlon). Ezek víztartó rétegei szénhidrogén-telepek alatt is elhelyezkedhetnek (pl. Zalakaros).

3) A törmelékes kőzetekből származó mélységi vizek, amelyek közül a 80°C-nál melegebbek nagy mennyiségben tartalmaznak természetes eredetű illékony szerves anyagokat, míg a hidegebbek huminanyagokban dúsak (elsősorban a Dél-Alföldről származóak).

A vizsgált hévizekről az alábbi megállapításokat tették (Kárpáti, 1999):

- a humin- és fulvosavak jelen vannak a felszíni és a kismélységű felszínalatti vizekben is, de kémiai összetételük más, mint a termálvizekből vizsgáltaké. A huminsav-tartalom az emelkedő hőmérséklettel/növekvő mélységgel minőségi és mennyiségi változásokat mutat;
- a kis mélységből termelt vizek bakteriális eredetű metánt és igen kevés nehezebb szénhidrogén gázt tartalmaznak oldott állapotban, míg a nagyobb mélységű termálvizekben a termikus eredetű szénhidrogén gázok is megjelennek (a szénhidrogén gázok termikus képződése folyik), majd uralkodóvá válnak;
- a kb. 80°C kifolyási hőmérsékletű vizekben mono-, di-, poli- és heteroaromás szénhidrogének jelennek meg és koncentrációjuk nő a hőmérséklet;
- a 90°C melegebb hévizekben megjelennek: előbb a fenolok, majd a zsírsavak; a hőmérséklet emelkedésével nő a koncentrációjuk és dominánssá válnak;
- az egyes homológ sorokon belül az emelkedő hőmérséklettel csökken a nagyobb szénatomszámú tagok relatív koncentrációja a kisebbek javára (a rövidebb szénláncúak aránya nő), vagyis demetileződés játszódik le.

A szerves anyag lebomlás valószínű reakciója a hidrolitikus diszproporcionálódás: az oldhatatlan szerves anyag (kerogén) és a kolloidállapotú huminsavak degradálódása a víz aktív részvételével megy végbe, miközben kisebb, vízben jobban oldódó molekulák és széndioxid keletkeznek. A homológ sorokon belüli demetileződés is az említett mechanizmus szerint játszódik le. A reakciók során keletkező egyes mérgező termékek koncentrációja az

ivóvízben megengedhetőnek sokszorosát is elérheti (Kárpáti et al., 1996b; Sajgó et al., 2007a).

Kutatásom során modell kísérletekben vizsgáltam a szerves anyagok érését (termikus bomlását) vizes közegben. A nagy hőmérsékletű, vizes közegben lejátszódó szerves kémiai reakciókat több szerző is kiterjedten vizsgálta és több összefoglaló jellegű publikáció is született ebben a témában (Katritzky et al., 2001, Siskin and Katritzky, 2001). A szakirodalomban fellelhető hasonló kísérletek más céllal, és általában más kísérleti körülmények között készültek, ennek ellenére bemutatom a kutatási témámhoz kapcsolódó tapasztalatokat az alapvető reakciók megismerése céljából.

A 200°C-nál melegebb víz fizikai és kémiai tulajdonságai jelentősen eltérnek a 100°C alatt tapasztalttól. A sűrűség, a dielektromos állandó lecsökken, a disszociációs állandó nő. Ennek következtében a víz savas és lúgos katalizátorként, oldószerként és reaktánsként egyaránt részt vesz a reakciókban. A gyökös helyett az ionos szerves reakciók válnak jellemzővé. A hőmérséklet emelkedésével könnyebben következik be a kötések felszakadása, intenzívebbé válnak a kondenzációs és hidrolitikus reakciók (Siskin and Katritzky, 2001). A vizes közegben végzett hőkezeléses kísérletek alkalmasak az alacsonyabb hőmérsékleten, de geológiai léptékű időskálán lejátszódó természetes folyamatok modellezésére (Siskin and Katritzky, 2001).

Röviden ismertetem a fent említett szerző által vizsgált modellvegyületek 320°C-ig (ez volt a hőkezeléses kísérleteim felső határa) jellemző reakcióit. Két fontos dolgot meg kell említenem: a rozsdamentes acél reaktorok a vizsgálatok alapján nem befolyásolják a reakciók lejátszódását (Hoering, 1984; Torry et al., 1992), illetve a vízben nem mutatható ki számottevő fémtartalom 10 napos, 300°C-os kezelés után sem (Kuhlmann et al., 1994). Az alább felsorolt hőkezelések mindig oxigénmentes környezetben történtek.

- Az alifás komponensek főleg katalizátor jelenlétében (platina vagy savas agyagásványok) vagy ciklohexán közegben reaktívak. Siskin et al. (1990) mutatta ki alkilbenzolok keletkezését 1-decin-ből (1,4-dioktilbenzol és 2,4-dioktiltoluol, 250°C-os vízben, 2,5 nap alatt), feltehetőleg trimerizációs reakción keresztül.
- A benzol, a naftalin (Katritzky et al., 1994a), a fluorén és a fenantrén (Katritzky et al., 1997) nem reaktív 320°C-ig, bár az alkil oldalláncok növelik a reaktivitást. Sztirolból polisztirol keletkezik 250°C-os vízben öt nap alatt.
- A pirrolok és indolok többé-kevésbé stabilak, a pirrol 1%-a alakul indollá 250°C-on, 5 nap alatt.

- A tiofén és a benzotiofén vízben nem reaktívak 350°C-ig (Rideout and Breslow, 1980; Katritzky et al., 1992).
- A dimetilfuránok 250°C-on, 30 perc alatt, D₂O közegben hexándiont (Kuhlmann et al., 1994), a dihidrobenzofuránok fenolokat (Katritzky et al., 1994b) képeznek, ami azt mutatja, hogy a furán gyűrű felnyílásra hajlamos. Ezzel együtt az egy órán át, 460°C-on kezelt dibenzofurán nem bizonyult reaktívnek (Katritzky et al., 1994a).
- Savas katalizátor jelenlétében (vizsgált savak: foszforsav, hangyasav) a heteroaromás vegyületek számtalan változatos reakcióban vesznek részt. A transzalkiláció és Diels-Alder reakciók (cikloaddíció, polimerizáció) mellett megfigyeltek heteroatomos gyűrű felnyílást (feltehetőleg retro Diels-Alder reakcióval) és heteroatom vesztést, és az ezzel esetenként együtt járó benzolkeletkezést is (Katritzky et al., 2001).

A fentiek összefoglalásaként a következő reakciókról feltételezhetjük, hogy részt vesznek a poli- és oligomolekulák lebomlásában és az alkilbenzolok, policiklikus aromás szénhidrogének és heteroaromás vegyületek keletkezésében:

- a poli- és oligomolekulák lebomlásával (C-C és C-heteroatom kötések felszakadása) alkilbenzolok, PAH-ok és heteroaromás vegyületek keletkeznek;
- alkilbenzolok és PAH-ok keletkeznek aromatizációval és polikondenzációval (cikloaddíciós és polimerizációs reakciók), illetve heteroatom vesztéssel;
- a heteroaromás vagy heterociklikus vegyületek vagy molekularészek felbomlásával egy vagy több gyűrűs alkilezett aromás vegyületek és fenolok keletkeznek.

Nem egy modellvegyületen (pl. benzol, tiofén stb.), hanem természetes szerves anyagokon végzett aquatermolízis kísérletek (amelyekben az aromás vegyületek vizsgálata a cél) az irodalomban alig fellelhetők. Az összetett szerves anyagon végzett kísérleteket tekintve hasonló eredményre számíthatunk, csak az összetett molekulaszervezet és a reakciókban résztvevő sokféle különböző molekularész miatt a párhuzamos reakciók nyomon követése kevésbé, vagy nem lehetséges. Ligniten végzett vizes pírolízis kísérletekben Barbier et al. (2012) mutatta ki illó aromás vegyületek keletkezését. A vizes hőkezeléses kísérletek nagy arányban foglalkoznak a nyersanyagtermelés lehetőségeivel. Behar et al. (2003) hasonló kísérleteket végzett, szintén ligniten, ám ebben az esetben a keletkező szénhidrogén gázok mennyiségét és arányát vizsgálták vizes zárt, illetve víz nélküli nyitott és zárt hőkezelésekben. Bitumenen (Kapadia et al., 2012) és szénen (Su et al., 2006) is történtek hasonló vizsgálatok.

2. Földtani háttér, minták és módszerek

2.1 Geológiai háttér

A későbbi összehasonlítás miatt célszerű röviden ismertetnem azon területek földtani jellemzőit, ahonnan több hévíz minta is rendelkezésemre áll. Ezek a Makó-Hódmezővásárhelyi-árok, a Pusztaföldvári-hát, a Békési-medence és a Jászsági-medence.

Az alföldi pannon részmedencék a Pannon-medence középső-miocén extenziója során alakultak ki. Az egyes részmedencék többé-kevésbé kapcsolatban álltak egymással, feltöltődésük során alapvetően hasonló üledékképződési környezetek váltották egymást. Mivel a behordás iránya főleg ÉK-i (Békési-medence és Pusztaföldvári-hát), illetve elsősorban ÉNY-i (Makó-Hódmezővásárhelyi-árok és Jászsági-medence) volt, a részmedencék időben kissé eltolódva töltődtek fel.

A medence aljzata a legmélyebb részeken részben ismeretlen, másutt főleg gyűrt variszkuszi csillámpala és gneisz sorozatok és egyéb metamorfitek, perm törmelékes és vulkáni sorozatok, alsó és középső triász sziliciklasztos és karbonátos képződmények alkotják.

A területet 10-12 millió éve öntötte el a Pannon-tó, melynek fokozatos feltöltődése nyomán eleinte mélyvízi, később progradáló lejtő- majd delta fáciesek jellemzik a lerakódott üledékeket.

Juhász (1992; 1993; 1994) alapján az alábbi fácies asszociációk különíthetők el a pannon rétegsorban: pelites alapképződmények, abráziós konglomerátum, mélyvízi turbiditek, pelites szublitorális, illetve lejtő fácies, litorális és delta fácies, alluviális síkság, mocsárerdei lignit és barnakőszén, valamint vulkáni képződmények.

A legidősebb medenceüledékek kora jelenleg vitatott. Badics et al. (2011) szerint, ha kárpáti – bádeni korú üledékek egyáltalán előfordulnak a Makói-árokban, akkor csak a Pusztaföldvári-hát nyugati szárnyán lehetnek. Általánosan a kristályos aljzatra települtek a pannóniai üledékek. Az alaphelyzetű mélyvízi mészmárgát a behordott sziliciklasztos üledék arányának növekedésével márga, majd agyagmárga váltotta fel (Endrődi Formáció Tótkomlói, illetve Nagykőrűi Tagozata). Amint a fő üledékforrást jelentő progradáló lejtő közelebb került, durvább szemcsés üledékek is megjelentek (Vásárhelyi Tagozat). A kiemelt aljzatablakok közelében kavicsos, durva homokos betelepülések is találhatók (Dorozsmai Tagozat). A partközeli területeken abráziós eredetű Békési Konglomerátum rakódott le. A Vásárhelyi

Tagozat fedője az akár 1100 méter vastagságot elérő turbiditsorozat, a Szolnoki Homokkő Formáció. Az agyag-aleurit lejtőüledékek (Algyői Formáció) vastagsága jellemzően néhány száz méter, de a Makói-árokban néhol az 1000 métert is megközelíti (Pogácsás et al., 1988). A progradáció további előrehaladtával a deltafront, majd a deltasíkság képződményei kezdtek lerakódni (Újfalui Formáció). Ennek fedőjeként alluviális, a mederövekben részben homokos, az ártereken aleurolitos-agyagmárgás üledékek települnek (Zagyvai Formáció). A Nagyalföldi Tarkagyag Formáció többnyire nehezen különíthető el a Zagyvai Formációtól.

A Pannon-medence területén a negyedidőszaki üledékképződést az egyes részterületek eltérő sebességű emelkedése, illetve – az Alföldön leginkább – süllyedése és az éghajlat változása befolyásolta. A Pannon-tó feltöltődése után kialakult folyók többnyire meanderező medrei még az elmúlt néhány tízezer év során is jelentősen változtatták helyzetüket (Rónai 1985, Gábris és Nádor 2007). A medence délkeleti részén az üledékképződés a késő-miocéntől a kvarterig folyamatos (Juhász et al, 2006).

A folyóvízi üledékek vastagsága a mélymedencék területén eléri a 800 métert, és folyóvízi (zátonyokon lerakódott) durvaszemcsés homokból, valamint finomabb ártéri üledékekből áll. A Battonya-Pusztaföldvári háton a kvarter üledékek vastagsága kisebb. A felső-pleisztocénben gyakoriak az eolikus képződmények (löss, löszös homok, homokos lösz) is (Urbancsek 1977).

Az egyes részmedencék között jellegzetes különbségek is megfigyelhetők, az eltérő időben és tektonikai környezetben zajlott feltöltődés következtében (Juhász, 1993; 1994). A Makói-árok feltöltődésének iránya alapvetően ÉNY-i, míg a Békési-medencében és a Jászsági-medence keleti részén az ÉK-i és ÉNY-i irány is jól megfigyelhető. Emellett a Jászsági-medencére jellemző a partmenti és nyíltvízi fáciesek összefogazódása, ami a relatív vízszint jelentős ingadozásaira utal (Juhász, 1993). A két szállítási irányból eltérő üledékanyag érkezett: ÉNY-i irányból homokban gazdag turbiditek, ÉK-ről jellemzően finomszemcsés üledékek hordódtak a medencébe (Juhász, 1994). Csizmeg et al (2011) kimutatták, hogy a Jászsági-medence süllyedése korábban és gyorsabban következett be, mint a Békési medence északi részéé, így ott a felfűtés és a szénhidrogén keletkezés (főleg gáz) hamarabb játszódott le.

Az egyes részmedencék szerves geokémiai vizsgálata általában a szénhidrogén-potenciál felmérése során történt meg. A legfontosabb szénhidrogén anyakőzet az alsó-pannon Endrődi Márga Formáció, emellett Badics et al. (2011) a Makói-árokban a pannon legalján elhelyezkedő nem hivatalosan elfogadott „Makói Tagozat”-ot is elég jó (fair) kőolaj és földgáz anyakőzetnek írta le. Az Endrődi Formáció TOC értékei jellemzően 0,5-2% közöttiek,

de a Tótkomlói Mészmárga Tagozatban 2-4% között változnak. Ez utóbbi olajipari szempontból szintén fair besorolású.

A márga fedőjében települő finomszemű üledékek (Szolnoki Formáció, Algyői Formáció) szervesanyag-tartalma változó, általában 1% alatti.

A felső-pannóniai üledéksorozat finomszemű üledékei változó, akár 10%-ot elérő TOC értékkel rendelkeznek, de érettségük alacsony. Ezekben biogén eredetű földgáz képződés történhet. A leírt anyaközetek szerves anyaga általában III. típusú (gáz- vagy kevert gáz/olajképző), csak részben tartalmazzak II. típusú (olajképző) kerogént. A már megtalált szénhidrogén előfordulások érettsége és rokonsága változatos. Szerves geokémiai módszerekkel igazolt anyaközetek jelenleg nem találhatók.

Clayton és Koncz (1990) alapján a sok fúrásban megtalálható szén-dioxid jelentős részben az aljzatbeli karbonátos közetek termikus átalakulásából származik. Vető et al. (2004) alapján a szénhidrogén gázok bakteriális és termikus keletkezése akár egymással átlapolva is zajlik.

Számos kőzetösszetétel szolgálhat tárolóközetként a medencékben. Ezek közé tartoznak a repedezett aljzat karbonátos és metamorf képződményei, középső-miocén homokkővek, konglomerátumok és mészkővek, az alsópannóniai báziskonglomerátum és homokkő, az Endrődi Márga, Szolnoki, Algyői és az Újfalusi Formáció.

Összegezve elmondható, hogy a felszín alatti vizekben megtalálható aromás szerves anyagok forrásaként a III., esetenként II. típusú kerogén, az egykori partmenti környezetekben felhalmozódott lignit és barnakőszén, a közetek oldható szerves anyaga (bitumen), illetve a kevésbé érett üledékek és talajok humin anyaga egyaránt szolgálhat.

2.2 Hévízminták

A kutatás keretében közel negyven, Magyarország területéről származó hévízminta szervesetlen, stabilizotópos és szerves összetételbeli mérési eredményét használtam fel. A kiválasztott aktív termelőkutak szűrőzése 411 – 2264 m mélység tartományban van; a vízáadó közetek főleg késő-pannóniai koriak. A vizek kifolyó hőmérséklete 38°C és 99°C közt változik, ám a hőmérséklet értékek nem mutatnak szoros összefüggést a kutak mélységével, ami a földtani felépítés és a geotermikus gradiens változatosságával magyarázható.

Magyarázatra szorul, hogy miért nem a talphőmérsékleteket használom az eredmények értelmezése során. Ennek oka a talphőmérséklet adatok bizonytalansága. Mivel egyes kutak több rétegre is szűrőztek, bizonyos esetekben akár 600 méteres intervallumban, a termelt víz

komponensek más-más hőmérsékletűek lehetnek. Ilyen esetben a keverék víz kifolyási hőmérséklete jobb értelmezést tesz lehetővé a keverék kémiai paramétereinek értékelésekor. Ugyanígy megfontolásból használok a mélység jellemzésére a szűrőközep mélységét.

Természetesen geokémiai mutatók számításához szükséges meghatározni a kutakra jellemző egyensúlyi réteghőmérsékletet. Jelen kutatásban ez nem volt célom, mégis a további vizsgálatok megalapozásaként röviden ismertetem ennek módszerét.

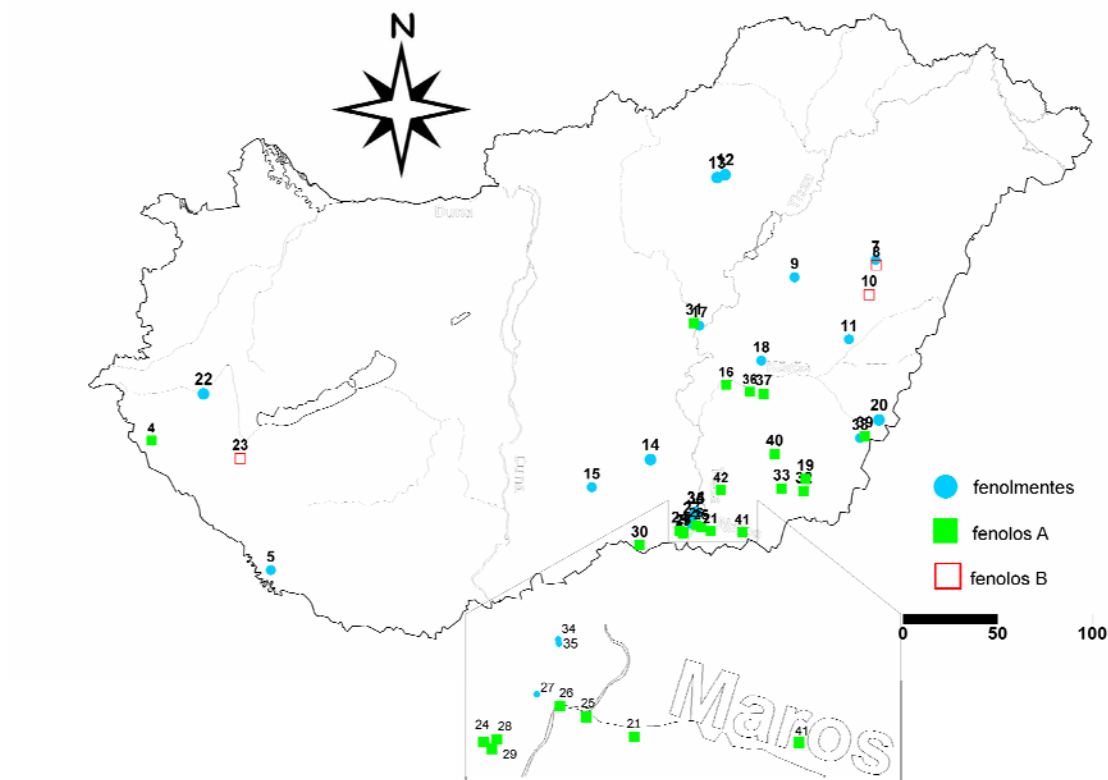
A kifolyó és rétegvíz hőmérséklet közötti összefüggés matematikai leírásához mindenképpen szükséges a fakadási mélység, a kifolyó víz hőmérséklet, a geotermikus gradiens és a vízhozam ismerete. Ezeken kívül Jencsel et al. (2007) szerint a hővezetés figyelembe vételével két állandó is adódik az általuk felállított egyenlethez, amely így néz ki:

$$T_{réteg} = H \cdot g + T_{ki} - I \cdot \left[e^{-b} \cdot \left(\frac{H}{I} \right)^a \right],$$

ahol $T_{réteg}$ a mélységhez tartozó réteghőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$), T_{ki} a kifolyó víz hőmérséklete ($^{\circ}\text{C}$), H a fakadási mélység (m), I a vízhozam (m^3/min), g az országos gradiens (0,04464), a és b együtthatók, értékük 0,8709063262, illetve 2,57917301. Ezt az összefüggést 175 Pannon-medencei kúton tesztelték, és a korábbi módszerektől szignifikánsan jobb közelítéseket értek el az új egyenlettel. Ennek alapján megfelelőnek tartom ezt az összefüggést alkalmazni a további kutatás során.

A vizsgált minták részben megegyeznek a Vető et al. 2004a által gázképződés szempontjából tárgyaltakkal. A minták zöme nátrium-hidrogén-karbonátos (vagy ahhoz nagyon közel áll), a három 0‰-hez közeli $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ értékű nátrium-klorid fáciesű.

A minták földtani felépítésükben lényegesen eltérő területekről származnak (1. ábra, 3. táblázat). A harmad- és negyedidőszaki üledékek vastagsága 200 és 7000 m között változik, az alapkőzet mélységétől függően. A felső-pannóniai és az erre települő rétegek, illetve az alsó-pannóniai üledékek különböző közettani összetétellel jellemezhetők, és így vízföldtani szempontból eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. A felső-pannóniai alsó rétegekben sok helyen megtalálható homokos-kavicsos deltaüledékek kiváló vízvezető képességének köszönhetően a meteorikus (és az egykori meteorikus) vizek rövid idő alatt nagyon mélyre jutnak. Az alsó-pannóniai képződmények felső részén kis porozitású, rendkívül kis vezetőképességű rétegek települnek.



1. ábra. A mintázott hévízkutak területi eloszlása. A csoportok magyarázata a 4. fejezetben található.

Közel 53 000 pórusnyomás és vízszint adat alapján Tóth és Almási (2001) állított fel modellt az Alföld hidrogeológiai viszonyaira. Két fő rendszert különítettek el: 1) felső, fedetlen (unconfined) gravitáció által vezérelt áramlási zóna; 2) alsó, fedett (confined), túlnyomásos zóna. A két zóna közötti határ 200 és 1700 méter közötti mélységben húzódik, az átmenet a kettő között fokozatos (főleg a mély részmedencékben) és hirtelen (főleg a kiemelt helyzetű aljzat felett) is lehet. A túlnyomásos rendszerből vetőkön és törésvonalakon keresztül felfelé áramlás történik.

A túlnyomás oka lehet az, hogy az üledékek kompakciója nem tart lépést a gyors medencesüllyedéssel és betemetődéssel, bár Tóth és Almási (2001) modellje ennek okaként a tektonikus kompresszió hatását jelölik meg.

A felfelé áramló pórusvizek meteorikus vizekkel történő keveredése (hígulása) nem az egyetlen folyamat, ami meghatározza a vizek jellemzőit, a változatos kémiai összetételek természetesen a kőzet-víz kölcsönhatással, a finomszemcsés üledékek ionszűrő és -cserélő tulajdonságaival és nem utolsósorban az eltérő szervesanyag-tartalommal és annak minőségével magyarázható.

Szerves anyagok kolloid és oldott állapotban vannak jelen felszín alatti vizeinkben. Kolloidként nagy molekulásúlyú, főleg humin anyagok (huminsavak, fulvosavak stb.) fordulnak elő. Ezek molekulamérete elektrolitfüggő, tehát asszociációs – disszociációs tulajdonságaik függenek a víz fiziko-kémiai paramétereitől (hőmérséklet, pH, redox potenciál, nyomás, egyéb oldott alkotók stb.).

Az oldott állapotban levő szerves anyagok koncentrációja csekély oldhatóságuk miatt általában kicsi (leszámítva a könnyű zsírsavak sóit, pl. acetátokat). Mivel a szénhidrogének közül az aromások kissé oldódnak vízben, az alkánok vízoldhatósága pedig 100°C felett exponenciálisan nő, nem meglepő, ha kőolaj-előfordulások közelében olajszármazékokat tartalmazó hévizek találhatók (bővebben az 1.2 fejezetben). A korábban említett kutatások alapján azonban bizonyos hőmérséklet felett (kb. 80°C) szénhidrogén telepekkel közvetlen kapcsolatban nem levő hévizekben is azonosíthatóak. Sok esetben nagy mennyiségben (>10 mg/l) jelen vannak illékony szerves vegyületek: mono-, di-, poli- és heteroaromás szénhidrogének, fenolok, zsírsavak (C₆-C₁₆) és egyéb, olyan szerves összetevők is, amik nem kőolajokból való származásra utalnak.

A vízmintavételeket a Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI) végezte 2001–2002-ben. A mintavétel légmentesen záródó, tiszta polietilén mintavevő palackokba történt. A mérések néhány napon belül elkészültek, addig a mintákat 4°C alatt tárolták. A szerves analitikai mérésekhez 2,5 liter vizet vettek oldószerrel kimosott, 200°C-on kiszárított, üvegcupakkal záródó üvegekbe. A szállítás és tárolás (legfeljebb 2–3 nap) során a mintákat 4°C alatt tartották.

A hévizek stabilizotópos összetételének meghatározása a MTA Atommagkutató Intézetben történt, az eredményeket a szokásos δ értékben adom meg ($\delta = (R_{\text{minta}} - R_{\text{szenderd}})/R_{\text{szenderd}} \cdot 1000$, ahol R_{minta} és R_{szenderd} a D/H és ¹⁸O/¹⁶O arányok a mintában és a sztenderdben) a V-SMOW referenciához viszonyítva, ‰-ben. A mérés hibahatára ±2‰ (δD), illetve ±0,1‰ (δ¹⁸O) volt.

A rutin vízkémiai vizsgálatokat a MÁFI-ban készítették. Az oldott szerves ionokat ionkromatográfiásan és ICP-AES spektrometriával (Jobin Yvon ULTIMA 2C) határozták meg. A nyomelem vizsgálatok ICP-MS technikával (VG PlasmaQuad II STE) készültek.

A szerves kémiai analíziseket az Országos Közegészségügyi Intézetben Kárpáti Zoltán és munkatársai készítették. A minőségi azonosításokat a tömegspektrumok és a retenciós idők alapján Kárpáti Zoltán és Sajgó Csanád végezték. Mennyiségi vizsgálatok az alábbi vegyületcsoportok esetében készültek: illékony vegyületek (halogénezett szénhidrogének, alkilbenzolok és naftalin), poliaromás szénhidrogének (PAH) és fenolok. A mennyiségi

meghatározásokhoz sztenderdeket használtak (32 db környezeti szempontból jelentős halogénezett szénhidrogént, 14 db alkilbenzolt, 15 db PAH-vegyületet és 16 db fenolt). Az illékony vegyületek meghatározását szilárd fázisú mikroextrakciós módszerrel (SPME) végezték gázkromatográf-tömegspektrométer együttesen (HP 5890 GCMS), EPA (Elektronikus Periodika Adattár) 524.2. és EPA 8260 alapján (hélium vivőgáz, 250°C splitless injektor; kemence fűtés programozása: 40°C, 6°C/perc, 230°C, 10 perc).

A komponensek mennyiségi meghatározása a hévizek csoportosítása esetében relatív, mert a csúcsok területe alapján történt. Az ujjlenyomatszerűen vizsgált, azonosított vegyületeket homológ soronként összegeztem.

A policiklikus aromás szénhidrogének (2–5 gyűrűsök) mennyiségi mérése folyadékkromatográfiásan (HPLC) történ, az EPA-550.1 alapján, Phenomenex Security Guard védőkolonna (4x3,0 mm, 5 μ C18) és Supelcosil LC-PAH (250x4.6 mm 5 μ C18) analitikai oszlop használatával. Mérési paraméterek: T=35°C; ACN/víz: 0 perc=50/50, 5 perc=50/50, 25 perc=90/10, 45 perc=100/0, 50 perc=100/0, 55 perc=50/50, 60 perc=50/50).

A fenolokat extrakciós és származékképzés (acetát) utáni extrakciós módszerekkel gázkromatográfiásan határozták meg a vízmintákban, a rendelkezésre álló sztenderdek segítségével.

2.3 Vizes hőkezeléses kísérletek

A hévizekben oldott szerves vegyületek számos forrásból kerülhetnek a felszín alatti vizekbe. A beszivárgó csapadékvíz kezdetben a talaj szerves anyagával (elsősorban humin anyagokkal) kerül kölcsönhatásba, majd a felszín alatti vízre sim részeként a folyamatos lassú szivárgás alatt (a víz öregedése során) az üledékek szerves anyagával (kerogén és bitumen), adott esetben szárazföldi eredetű szerves anyag felhalmozódással (lignitcsíkok) vagy szénhidrogén telepekkel kerülhet kapcsolatba.

A fenti elgondolás alapján az alábbi kísérleti anyagokat választottam ki a vizes fázisú hőkezeléses kísérletekhez:

A huminsav és fulvosav (HA és FA) minták elválasztása a Keszthelyi Tőzegből történt a Nemzetközi Huminanyag Társaság (IHSS, International Humic Substances Society) által javasolt módszerrel (<http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>).

A mélységi hévízből származó, érett huminsav-fulvosav keverék (HAFA) egy Dél-kelet-alföldi 2103 méter mély, 92°C kifolyási hőmérsékletű hévízkútból származik (K-159, Makó, Benkő és Társa Kft.). Ennek a mintának az esetében az IHSS által javasolt huminsav-fulvosav elválasztási módszer (<http://www.ihss.gatech.edu/aquatichafa.html>) nem járt eredménnyel. A humin és fulvosav mintákat elválasztását Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén végezték a fenti módszerekkel.

A SZÉN nevű minta a Dudari Lignitből származik, előkezelés nélkül.

A bitumen (BIT) mintát a Tiszapalkonya-I fűrés 1591,2 – 1591, 4 méter közötti szakaszából extrahálták (porítás után kloroformmal) az MTA Geokémiai Kutatóintézetben.

A csapadék szerves anyag (CSAP) egy működő geotermikus kút szűrőjéről származik, Hódmezővásárhelyről. A vízmintából liofilizálással készült a szerves anyag, Mohr Anita (ELTE, Mikrobiológiai Tanszék) közreműködésével.

A vizes fázisú hőkezeléses kísérleteket (aquathermolysis, vagy magyarul aquatermolízis) 600 ml-es rozsdamentes acél reaktorban végeztem (Parr Instruments). 250 ml desztillált vízbe 0,75 gramm nátrium-hidrogénkarbonátot tettem, és előzetes kezelés után (250°C, 1 óra) ebbe mértem be a kísérleti anyagot. Az előzetes kezelés az esetleg jelen levő, kis mennyiségű szerves anyag oxidálására és az oldott gázok részleges eltávolítására szolgált. Három mintán (FA, HA, SZÉN) oxidatív körülmények között is készültek kísérletek, amikor az oldat feletti gőztér levegő volt. Ezek tulajdonképpen előzetes kísérletek voltak, hogy megállapítsam, milyen kísérleti hőmérsékletekkel dolgozzam, ezzel magyarázható az eltérés a később alkalmazott hőmérsékletektől (lásd később). A felszínelatti vizekben jellemző redukzív viszonyok modellezéséhez a mintákhoz 50 mg L-aszkorbinsavat (Reanal, alt. min.) adtam redukáló szerként, és a vízen és a reaktoron nitrogént (Messer, 4,8 min.) buborékolttam keresztül, annak érdekében, hogy minél több oldott oxigént távolítsak el, és a levegőt a gőztérben nitrogénre cseréljem. A kezdeti túlnyomást 2 barra állítottam.

A bevezető, oxidatív körülmények között végzett kísérletekhez 25 mg FA, HA és SZÉN mintát mértem be, és ezeket 72 órán át tartottam 150°C, 200°C, 250°C és 300°C hőmérsékleten a FA esetében, illetve 220°C, 250°C, 300°C és 320°C hőmérsékleten a HA és a SZÉN esetében. Az eredmények alapján a redukzív kísérletekben a 220°C, 250°C, 300°C és 320°C-os kísérleti hőmérsékleteket alkalmaztam, és minden mintából 100 mg-ot mértem be. Vak és csak aszkorbinsavat tartalmazó mintákon is készültek kísérletsorozatok. A mintavétel szobahőmérsékleten történt, mintavevő szelepen keresztül, a reaktor kinyitása nélkül.

A termékek mennyiségi és minőségi meghatározását az EKOL laboratóriumban (Elválasztástechnikai Kutató- és Oktatólaboratórium, ELTE, Budapest) Kramarics Áron

végezte. A GC/MS mérések minden esetben egy Agilent 7890 gázkromatográf (GC) és Agilent 5975C inert XL tömegspektrométer (MS) együttesen történtek (Agilent Technologies, Germany), ami GERSTEL MPS2-XL automata mintavevővel és GERSTEL CIS4 programozható hőmérsékletű injektorral (PTV) üzemelt (GERSTEL GmbH, Germany). Az átvezető kapilláris, az ionforrás és a quadrupol hőmérséklete 250°C, 230°C és 150°C volt. Az MS szimultán SCAN/SIM módban végezte a méréseket. A célkomponensek koncentrációjának meghatározása a SIM (selected ion monitoring) adatokból történt, a SCAN mód az egyéb komponensek mérésére szolgált. Minden célkomponens meghatározása egy célion és két azonosító fragmens használatával történt. Minden esetben külső sztenderddel történő kalibrációt alkalmaztak.

A benzol és alkilbenzol-tartalom meghatározása statikus gőztér (static headspace) módszerrel történt az illékony aromás szénhidrogénekre vonatkozó Magyar Szabvány szerint (MSZ 1484-4:1998). 10 ml kezelt oldatot vettem 20 ml-es, szeptummal záródó üvegbe, amibe előzőleg 5 g vízmentes nátrium-szulfátot (Reanal, alt. min.) mértem. Méréskor a mintát 15 percig tartották 80°C-on, 600 fordulat/perccel rázatva. A gőztérből 2,5 ml-es mintát vettek 2,5 ml-es gőztér fecskendővel, amit 105°C-on tartottak. Az injektor 10:1 split aránnyal működött, hőmérsékletét 10°C-ról 12°C/másodperc sebességgel emelték 260°C-ig, ami a mérés végéig állandó maradt. RTX-VMS (20 m x 180 µm x 1 µm) kapilláris kolonnával került sor a komponensek elválasztására állandó 1 mL/perc hélium (5.0) vivőgázzal. A kemence programozása az alábbi volt: 40°C (2 perc), 40°C/perc, 100°C (0 perc), 20°C/perc, 160°C (0 perc), 50°C/perc, 240°C (1 perc). A SCAN mérés tömegtartománya 40-300 AMU volt.

A policiklikus aromás szénhidrogének mérése Kolahgar et al. (2002) alapján történt. 40 ml-es üvegbe 10 ml mintát és 2 ml metanolt mértem. Méréskor a mintát egy 10 mm-es Twister keverőbabával (GERSTEL, 0,5 mm fázisvastagság) 2 órán át keverték 1200 fordulat/perccel. A termális deszorpciós egység (TDU) hőmérsékletét 50°C-ról fűtötték 0,5 perc után 280°C-ra 720°C/perc sebességgel, és 6 percig tartották ezen a hőmérsékleten. A meghatározandó vegyületek intenzívebb deszorpciója érdekében 50ml/perc vivőgáz áramot használtak. A splitless módban működő TDU átvezető kapilláris hőmérséklete 280°C volt. A deszorpció alatt a lehűtött PTV injektorban gyűjtötték a komponenseket. A minta eltávolítása és a fejnyomás beállítása után az injektort 10°C-ról 12°C/másodperc sebességgel 300°C-ra fűtötték, ami állandó maradt a mérés végéig. A komponenseket 10:1 split aránnyal vitték a kolonnára. Az elválasztáshoz HP-5MS (30 m x 250 µm x 0.25 µm) kapilláris kolonnát alkalmazták állandó 1 ml/perc hélium (5.0) vivőgáz árammal. A kemence programozása az alábbi volt: 50°C (1,5 perc), 20°C/perc, 180°C (0 perc), 15°C/perc, 250°C (0 perc), 3°C/perc,

275°C (0 perc), 5°C/perc, 305°C (0 perc), 40°C/perc, 320°C (5 perc). A SCAN mérés tömegtartománya 50-550 AMU volt.

A fenoltartalom meghatározása a 8040 EPA módszer alapján folyadék-folyadék extrakcióval és folyadékinjektálással történt. 10 ml mintát sósavval történő savanyítás után extrahálták 1 ml hexánnal. A víztelenített extraktumból 1 µl-t fecskendeztek a PVT injektorba (hideg, splitless üzemmód, kvarcgyapot liner). A 40°C-os injektort 0,2 perc várakozás után 720°C/perc sebességgel 280°C-ra fűtötték, és ezt a hőmérsékletet tartotta a mérés végéig. A komponensek elválasztásához HP-5MS (30 m x 250 µm x 0.25 µm) kolonnát használtak, állandó 1 ml/perc hélium (5.0) vivőgáz sebességgel. A kemence programozása az alábbi volt: 40°C (1 perc), 40°C/perc, 80°C (17 perc), 50°C/perc, 300°C (2 perc). A SCAN mérés tömegtartománya 50-550 AMU volt.

3. Vizes fázisú hőkezeléses kísérletek

3.1 Bevezetés

A hévizekben vizsgált szerves vegyületek viselkedése összetett. Mint az irodalomból is látható, sok következtetést vonhatunk le a szerves anyag bomlástermékeinek és a vízkémiai paraméterek összevetéséből. Ahhoz, hogy megfelelő eredet- és érettségmutató paramétereket találjunk a természetes vizekben célszerű megvizsgálni, hogy a víz vándorlása során esetleges kölcsönható szerves anyag formák önmagukban, szabályozott körülmények között milyen viselkedést mutatnak hő hatására.

A vizes fázisú hőkezeléses kísérletekkel (vizes pirolízis, vagy még inkább aquatermolízis) megvizsgáltam, hogy az egyes, kiválasztott szerves anyag típusok jellemzően milyen oldott aromás vegyületeket szolgáltatnak, ezek milyen mennyiségben és arányban jelennek meg a hőkezeléses kísérletek eredményeképpen. Az ebben a fejezetben bemutatott eredmények részben már publikálásra kerültek (Fekete et al., 2012).

A szakirodalomban fellelhető hasonló kísérletek (1. fejezet) többnyire egészen más célokkal készültek (pl. katalizátorok hatása, műanyagok bomlásának vizsgálata stb), így magát a módszert is ki kellett dolgoznom. Csak az első sorozatok után alakult ki a megfelelő módszer, a hőmérsékleteket, mintamennyiségeket és a hőkezelés idejét illetően. A kísérletekhez használt természetes kiindulási anyagokat és a módszert a 2.2 részben tárgyalom részletesen. A továbbiakban az oxidatív (lásd 2.2) körülmények között végzett, bevezető kísérletek eredményeit tárgyalom külön, illetve a redukzív viszonyok között végzett kísérletek eredményeit részekre bontva (vak mérések, fenol termékei, illetve alkilbenzolok, PAH-ok, heteroaromás vegyületek és fenolok a vizsgált kísérleti anyagokban) mutatom be.

A részletes eredményeket a Függelékben adom meg, míg a szövegben található táblázatokban az alábbiak szerint összevont vegyületcsoportok értékeit mutatom be.

Az értelmezés során összevontam a vizsgált vegyületeket a metil-, illetve alkilcsoportok száma és hossza szerint a következőképpen: benzol, toluol, C2 (xilolok, etilbenzol, sztirol), C3 (izopropilbenzol, n-propilbenzol, 1-etil-2-metilbenzol, 1-etil-3-metilbenzol, 1-etil-4-metilbenzol, 1,2,3-trimetilbenzol, 1,2,4-trimetilbenzol, 1,3,5-trimetilbenzol) és C4+ (terc-butilbenzol, szek-butilbenzol, 1-izopropil-4-metilbenzol, 1,3-dietilbenzol, 1,4-dietilbenzol, n-butilbenzol).

A policiklikus aromás szénhidrogéneket az alkilbenzolokhoz hasonlóan csoportokba gyűjtöttem, a gyűrűk száma szerint: O2 (naftalinok), O3 (acenaftilén, acenaftén, fluorén, fenantrén, antracén) és O4+ (fluorantén, pyrén, benzo(a)antracén, krizén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benz(a)pirén, indeno(1,2,3,cd)pirén, dibenzo(a,h)antracén, benzo-(g,h,i)perilén).

A fenolok esetében az alkilbenzolokhoz hasonló módszert alkalmaztam: fenol, F1 (2-metilfenol, 3-metilfenol, 4-metilfenol), F2 (2,6-dimetilfenol, 2-etilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,3-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol), F3 (2-izopropilfenol, 2,3,5-trimetilfenol). Egyedül a fenol kontrollanyag vizsgálatánál mutatom be nem csoportosítva az eredményeket.

A heteroaromás vegyületek relatív koncentrációit az illó aromásokról készült SCAN GC/MS felvételek totálion kromatogramjaiból számítottam ki, a görbe alatti terület százalékos arányait alapul véve. Ennek megfelelően a kapott eredmények csak arányokban értelmezhetők, így is kezelem ezeket a vonatkozó fejezetben. Az N-, S-, O-tartalmú aromás vegyületek esetében mindig összeadtam az adott heteroatomot tartalmazó minden aromás vegyületet, legyen az egy vagy két gyűrűs, illetve adott esetben valamilyen alkil homológ.

3.2 Felmérő kísérletek, oxidatív körülmények között

A FA, HA és SZÉN mintákon készültek ilyen módszerrel kísérletek. Az „oxidatív körülmények” ebben az esetben azt jelenti, hogy reaktor gőzterében levegőt hagytam és a vízben is az eredetileg oldott oxigén maradt. Kezdetben 25 (FAo, HAo), majd 50 mg (SZÉNo) mintával dolgoztam (1. táblázat).

Minta	benzol	toluol	C2	C3	C4+	O2	O3	O4+
FAo 150°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	5	1
FAo 200°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	14	2
FAo 250°C	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0	16	2
FAo 300°C	5,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0	29	2
HAo 220°C	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	15	27	2
HAo 250°C	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	1	11	1
HAo 300°C	2,5	0,2	0,0	0,0	0,0	16	28	2
SZÉNo 220 °C	3,1	0,9	0,4	0,2	0,0	14	30	1
SZÉNo 250 °C	1,7	0,3	0,0	0,0	0,0	13	40	1
SZÉNo 300 °C	9,2	0,1	0,0	0,0	0,0	10	36	1

1. táblázat. Az oxidatív kísérletek eredményei (vegyületcsoportok, µg/l).

Oxidatív körülmények között egyértelműen a benzol az uralkodó illó aromás vegyület a termékekben. 200°C felett jelenik meg, mennyisége 250°C felett nő, és nagyságrendileg összevethető a redukív kísérletekben keletkezett mennyiséggel. Toluol is megfigyelhető, koncentrációja az emelkedő hőmérséklettel csökken. A benzol/toluol arány az oxidatív kísérletekben rendkívül magas, C2, és C3 vegyületek a 220°C-os SZÉNo mintában megjelennek, máshol nem. A tiofén mennyisége a FAo-ban a legkisebb, és 250°C felett a humin anyagokból eltűnik, a szénben 0,1-re esik le.

A policiklikus aromás szénhidrogének eloszlása mintánként meglehetősen eltérő. A FAo kísérletekben nem keletkeznek naftalinok (naftalin, 1-metilnaftalin és 2-metilnaftalin). Uralkodó PAH vegyület a hőmérséklettel növekvő koncentrációban jelen levő fenantrén (O3), illetve többé-kevésbé állandó mennyiségben található fluorantén és pirén (O4). Fluorén csak 300°C-on jelenik meg a vízben.

A HAo mintában többféle PAH jelenik meg, és nagyobb mennyiségben, mint a FAo-kban. A fluorantén és pirén mennyisége az emelkedő hőmérséklet mellett szintén nagyjából stagnál. A többi vegyület (O2 és O3) mennyisége 220°C és 300°C-on nagyjából egyenlő, 250°C-on lecsökken. Meg kell jegyezni, hogy a mérési eredmény a fluorantén és pirén értékek nélkül mérési hibának tűnne, de ezeket vizsgálva elfogadható és megmagyarázható. A fenantrén mennyisége a többi PAH-hoz viszonyítva kiemelkedő. Ez azt mutatja, hogy a fenantrén nem érzékeny annyira az oxidációra a vizsgálati körülmények között, mint a többi poliaromás vegyület.

A SZÉNo kísérletekben szintén többféle PAH jelenik meg, a HAo-hoz hasonló koncentrációban. Az összes PAH koncentrációja majdnem egyenlő 220 és 300°C-on, míg a 250°C-os kísérletben kissé nagyobb. A fluorantén és pirén mennyisége állandó, a naftalinok mennyisége 250°C-ig állandó, 300°C-on kissé csökken. A fenantrén az uralkodó PAH, mennyisége 250°C-on a legnagyobb. Lényeges megjegyezni, hogy antracén oxidatív körülmények között nem jelenik meg, és a 320°C-os kísérletben (ilyen csak a SZÉN-ből készült) a PAH vegyületek eltűnnek.

Az eredmények alapján kijelenthetjük, hogy az oxigén jelenléte kedvez a nagyméretű molekulák PAH-á alakulásának vagy bomlásának, míg a polikondenzáció jelentősége kicsi, amit mutat az O4+ vegyületek kis mennyisége is. A legnagyobb hőmérsékleten azonban a molekulák instabillá válnak és eltűnnek.

Oxidatív körülmények között a tiofén koncentrációja 0,2 alatti, egyéb heteroaromások és fenolok nem jelennek meg mérhető mennyiségben.

3.3 Kísérletek redukív körülmények között

3.3.1 Vak mérések

A vak méréseknél alkalmazott módszer teljesen megegyezett a kísérleti részben leírtakkal. Csak a redukív módszert alkalmaztam, 24 órás hőkezelések során. Kétféle vak mérés készült: csak nátrium-hidrogénkarbonátos vízből (VAK), és NaHCO_3 -os vízből redukálószerrel (50 mg aszkorbinsavat, „C”). Az eredmények az 2. táblázatban láthatók.

A vak mérésekben az illók aromások mennyisége elhanyagolható. A PAH-ok közül a fenantrén az uralkodó vegyület, akárcsak az oxidatív kísérletekben. Eredete a vak mérésben csak szennyeződés lehet, a reaktor falán visszamaradt csekély mennyiségű kísérleti anyag terméke. Mennyisége azonban jóval elmarad a következőkben bemutatott, valódi prekursor anyaggal végzett kísérletekben mérttől.

Minta	benzol	toluol	C2	C3	C4+	O2	O3	O4+
VAK 220°C	0	0	0	0	0	0	0	0
VAK 250°C	0	0	0	0	0	0	0	0
VAK 300°C	0,3	0,1	0	0	0	0,8	3,1	0,7
C 220°C	0,1	0,3	0	0	0	0,7	0,5	0,1
C 250°C	0,2	0,4	0	0	0	0,5	0,6	0,2
C 300°C	0,5	0,7	0	0,1	0	1,9	3,9	1,6
C 320°C	2,1	1	0,9	0,4	0	4,2	9,7	2,7

2. táblázat. Vak kísérletek alkilbenzol és PAH eredményei (vegyületcsoportok).

Heteroaromás vegyületek nem jelennek meg a kromatogramokban.

Mivel a vak mérések több kísérleti anyaggal folytatott hőkezelés után készültek, megállapítható, hogy az eredmények értékelését a kísérleti módszer nem befolyásolja (azaz nem számítunk jelentős visszamaradt szennyeződésre).

Az aszkorbinsavval végzett kísérletek alapján az illó aromások mennyiségét a használt redukálószer alapvetően nem befolyásolja. A C mintákon és a valódi kísérleti anyagokon mért koncentrációk között az eltérés legalább egy, több esetben két nagyságrendnyi.

A PAH-ok esetében az értelmezés során az aszkorbinsavból keletkezett anyagok mennyiségét a CSAP minták és az O4+ vegyületek esetében figyelembe kell venni, ezt a PAH-oknál tárgyalom.

Heteroaromás vegyületek közül a várható oxigéntartalmú vegyületek (furanok, benzo- és dibenzofuranok) közül 220°C-on egy sem, 250°C-on benzofuran (3,53), 300°C-on benzofuran (3,23) és 2-metilbenzofuran (2,69), 320°C-on benzofuran (2,72) és 2-metilbenzofuran (4,87) jelenik meg. A zárójeles számok a kromatogram teljes görbe alatti terület százalékát jelentik. Mivel azonban a csúcsok mérete nagyon kicsi, a kísérletekben ezek a mennyiségek nem befolyásolják az eredményeket. Ezt az is mutatja, hogy az O tartalmú aromások aránya 0-ra is csökkenhet az egyes mintákban, annak ellenére, hogy ugyanúgy tartalmaznak aszkorbinsavat. Fenolok sem a VAK, sem a C mérések esetében nem jelennek meg kimutatható mennyiségben.

3.3.2 Fenol mérések

Mivel a hévizekben fontos vizsgálandó vegyületek a fenolok, tájékozódás céljából kísérleteket végeztem fenol mintákon is. A NaHCO₃-os oldatba 50 mg fenolt (Reanal, alt. min.) és 2 ml metanolt (Reanal, alt. min.) tettem, aszkorbinsav mellett (50 mg). Mivel ebben az esetben nem állnak rendelkezésre nagyméretű prekursor molekulák, feltételeztem, hogy az aromatizáció és a hőbomlás lehet a fő folyamat. 24 órás kísérleteket végeztem, annak érdekében, hogy a képződő vegyületek hőstabilitását vizsgáljam. Az eredmények a 3. és 4. táblázatban láthatók.

Minta	benzol	toluol	C2	C3	C4+	O2	O3	O4+
FM 220°C	0	0	13	0,2	0	26	29	2,6
FM 250°C	0	0	11	0,4	0	24	30	2,8
FM 300°C	0,3	0,1	14	1,1	0	205	41	2,7
FM 320°C	0,1	0,3	19	1,5	0,1	4,7	10	2,3

3. táblázat. Fenol kísérletek alkilbenzol és PAH eredményei (vegyületcsoportok, µg/l).

A tiofén jelenléte arra utal, hogy minimális mennyiségű szennyező mindig marad vissza a reaktorban, ám ennek mennyisége a mintákhoz képest elhanyagolható. A C2 és a dimetil-fenolok nagy relatív mennyisége azt mutatja, hogy a fenol hajlamos metileződni, legalábbis metanol és aszkorbinsav jelenlétében.

Minta	fenol	2-metil-fenol	3(4-)-metil-fenol	2,6-dimetil-fenol	2-etil-fenol	2,4-dimetil-fenol	2,5-dimetil-fenol	4-etil-fenol	3,5-dimetil-fenol	2,3-dimetil-fenol	3,4-dimetil-fenol	2-izopropil-fenol	2,3,5-trimetil-fenol
FM 220°C	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FM 250°C	0,14	0,03	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FM 300°C	0,15	0,49	0,43	0,26	0	1,94	0	0	0	0	0	0	0
FM 320°C	0,09	0,72	0,6	1,34	0,01	8,08	0	0	0	0	0	0	0,01

4. táblázat. Fenol kísérletek fenol eredményei (vegyületcsoportok, mg/l).

Nem meglepő, hogy nagy mennyiségben jelennek meg PAH-ok, főleg naftalinok. Ez az irodalmi adatok alapján is várható cikloaddíciós és aromatizációs reakciók és az aromatizáció működését mutatja 300°C-ig. Ezt támasztja alá, hogy az O3 és O4 vegyületek szintén a VAK és C kísérletekben kimutatottól nagyobb koncentrációban mérhetők.

300°C és 320°C között egyértelműen uralkodóvá válik a képződött vegyületek lebomlása. Csak a toluol, a C2 vegyületek és a fenolok mutatnak növekedést, tehát azok, amik a fenolból (és metanolból) közvetlenül utánpótlódnak. Ez jó bizonyítéka lehet annak, hogy ~300°C-ig jellemző a nagyobb molekulák kisebbekből történő képződése, míg e hőmérséklet felett csak a megfelelő prekuzorral rendelkező molekulák koncentrációja nő, tehát a bomlási reakciók intenzívebbé válnak.

Meg kell azonban jegyezni, hogy ugyanilyen eredménnyel járhat a polikondenzáció/aromatizáció hirtelen intenzívebbé válása, amit – ha nem túl erőteljesen is, de – alátámaszt három megfigyelés: az alkilbenzolok mennyiségének kvázi stagnálása az emelkedő hőmérséklettel, a benzol megjelenése 300°C-on, majd csökkenése 320°C-on és a többgyűrűs vegyületek arányának jelentős növekedése (300°C: O3/O2=0,2 és O4+/O2=0,01; majd 320°C: O3/O2=2,13, O4+/O2=0,49) azzal együtt, hogy mennyiségük csökken, valószínűleg a molekulatömeg növekedésével oldhatatlanná válnak és/vagy eltűnnek a mért tartományból.

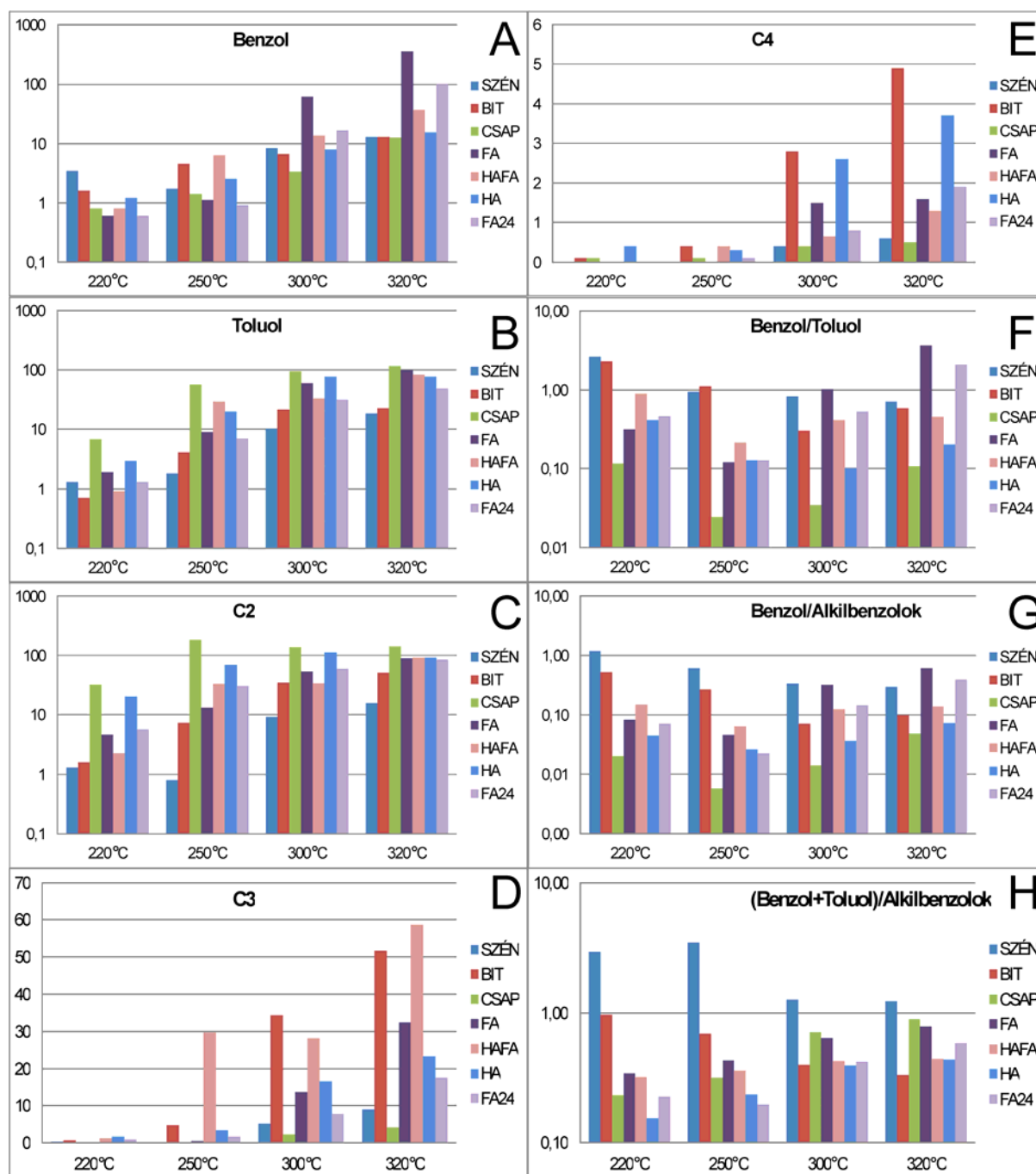
3.3.3 Benzol és alkilbenzolok a kísérleti anyagokban

A redukív hőkezelések során alkilbenzol homológok nagy mennyiségben keletkeznek (5. táblázat).

Minta	Hőmérséklet	benzol	toluol	C2	C3	C4+	benzol/toluol (b/t)	benzol/ alkilbenzolok (b/a)	(benzol+toluol)/ alkilbenzolok (bt/a)	Benzol és alkilbenzolok
SZÉN	220°C	3,4	1,3	1,3	0,3	0,0	2,62	1,17	2,94	6,3
	250°C	1,7	1,8	0,8	0,2	0,0	0,94	0,61	3,50	4,5
	300°C	8,4	10,2	9,2	5,2	0,4	0,82	0,34	1,26	33,4
	320°C	13,0	18,3	15,7	9,0	0,6	0,71	0,30	1,24	56,6
BIT	220°C	1,6	0,7	1,6	0,7	0,1	2,29	0,52	0,96	4,7
	250°C	4,5	4,1	7,3	4,8	0,4	1,10	0,27	0,69	21,1
	300°C	6,6	21,7	34,4	34,3	2,8	0,30	0,07	0,40	99,8
	320°C	13,1	22,6	51,2	51,6	4,9	0,58	0,10	0,33	143,4
CSAP	220°C	0,8	6,8	32,6	0,0	0,1	0,12	0,02	0,23	40,3
	250°C	1,4	56,9	184,1	0,0	0,1	0,02	0,01	0,32	242,5
	300°C	3,3	94,8	136,8	2,2	0,4	0,03	0,01	0,70	237,5
	320°C	12,6	115,9	140,3	4,2	0,5	0,11	0,05	0,89	273,5
FA	220°C	0,6	1,9	4,6	0,2	0	0,08	0,34	0,32	7,3
	250°C	1,1	9,1	13,2	0,5	0	0,05	0,43	0,12	23,9
	300°C	61,8	60	53,9	13,6	1,5	0,32	0,64	1,03	190,8
	320°C	355,9	98,7	89,8	32,4	1,6	0,62	0,79	3,61	578,4
HA	220°C	1,2	2,9	20,4	1,7	0,4	0,05	0,15	0,41	26,6
	250°C	2,5	19,6	68,6	3,4	0,3	0,03	0,23	0,13	94,4
	300°C	7,9	77,5	113,7	16,5	2,6	0,04	0,39	0,1	218,2
	320°C	15,5	76,5	91,7	23,2	3,7	0,07	0,44	0,2	210,6
HAFA	220°C	0,8	0,9	2,3	1,3	0	0,15	0,32	0,89	5,3
	250°C	6,3	29,2	33	29,6	0,4	0,06	0,36	0,22	98,5
	300°C	13,6	32,8	34,2	28,2	0,7	0,12	0,42	0,42	109,5
	320°C	37,2	82	92,4	58,6	1,3	0,14	0,44	0,45	271,5
FA24	220°C	0,6	1,3	5,7	0,8	0	0,07	0,23	0,46	8,4
	250°C	0,9	7	30,6	1,7	0,1	0,02	0,2	0,13	40,3
	300°C	16,8	31,5	58,9	7,8	0,8	0,15	0,42	0,53	115,8
	320°C	99,6	47,9	85,6	17,5	1,9	0,39	0,58	2,08	252,5

5. táblázat. Benzol és alkilbenzol vegyületcsoportok koncentrációja (µg/l) és mutatók.

Az alkilánatok hossza és eloszlása változatos. A koncentrációk már kis hőmérsékleten is jóval nagyobbak, mint az oxidatív kísérletekben. Az eredmények azt mutatják, hogy ezek a kísérleti körülmények jobban megfelelnek a természeti folyamatoknak.



2. ábra. A benzol és alkilbenzolok eloszlása ($\mu\text{g/l}$) és mutatók a kísérletekben. A: benzol, B: toluol, C: C2 vegyületek, D: C3 vegyületek, E: C4 vegyületek, F: benzol/toluol; G: benzol/összes alkilbenzol; H: (benzol+toluol)/összes alkilbenzol.

A hőmérséklet emelkedésével a benzol koncentráció minden esetben növekszik (2A. ábra). A SZÉN mintában a legkisebb érték 250°C-on látható, de a növekedés 320°C-ig folyamatos. A benzol koncentráció a FA mintában 300°C és 320°C-on különösen nagy.

A benzolhoz hasonlóan a toluol koncentrációja is növekszik az emelkedő hőmérséklettel (12. 2B. ábra). A CSAP termeli a legtöbb toluolt minden hőmérsékleten, a SZÉN és BIT minták a legkevesebbet.

A benzol/alkilbenzolok (b/a) arány 250°C-ig csökken, nagyobb hőmérsékleten növekszik a FA, HAFA, HA és CSAP minták esetében (2G. ábra), míg ezekben a (benzol+toluol)/alkilbenzolok arány (bt/a) folyamatosan nő a hőmérséklet emelésével, aminek oka a rendkívül erőteljes benzol- (HA, HAFA, HA), illetve a toluolképződés (CSAP; 2H. ábra). A SZÉN és BIT mintákban – a többitől eltérően – mindkét mutató kis kilengéssel (SZÉN bt/a, 250°C, illetve BIT b/a 320°C) csökken.

A benzol/toluol arány (b/t) a SZÉN mintában végig, a BIT-ben 300°C-ig csökken, a többi mintában 250°C-ig csökken, majd 320°C-ig nő (2F).

Rendkívül nagy eltérések tapasztalhatók a minták között a C2 koncentrációk esetében, főleg kisebb hőmérsékleteken. A CSAP minták kiugróan sok, míg a SZÉN és BIT minták meglehetősen kevés C2 alkilbenzokat termelnek (2C. ábra). A huminanyagok közül a toluolhoz hasonlóan a HA termeli a legtöbb C2 vegyületet. 250°C-on a SZÉN minimum, míg a CSAP maximum értéket mutat.

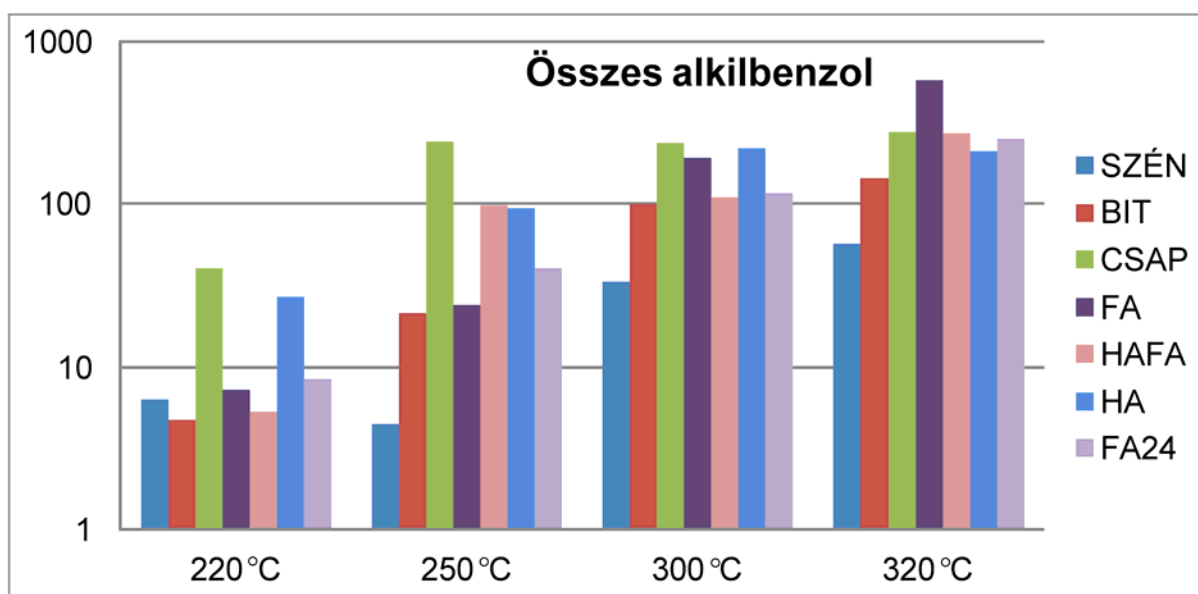
Eltérő a kép a C3 és C4+ vegyületek esetében (2D-E. ábra). Leginkább szembevetendő az, hogy a CSAP termeli a legkevesebb C3 és a SZÉN-nel együtt a legkevesebb C4+ vegyületet. A BIT-ből 300°C és 320°C-on a HAFA-hoz hasonlóan kiugróan sok C3 alkilbenzol keletkezik. A BIT a C4+ vegyületek esetében is a legnagyobb értékekkel bír 220°C felett, míg a SZÉN-ből és a CSAP-ból keletkezik a legkevesebb C3 és C4+. Huminanyagok közül a C3 vegyületek esetében a HAFA, C4+ esetében a HA a legnagyobb termelő.

Megjegyzésre érdemes, hogy a HAFA kísérletekben képződött benzol és alkilbenzolok mennyisége nem esik a HA és a FA kísérletekben mértek közé, ahogy ez esetleg várható lenne. Ez mégsem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a kiindulási anyagok – bár elválasztástechnikailag rokon anyagok – alapvetően eltérő környezetből származnak (a HA és a FA felszín közeléből, míg a HAFA forró, nagy mélységből származó hévízből), és így az összetétel és szerkezetbeli eltérések jelentősek köztük.

A FA prekursor anyagból rövidebb, 24 órás szimulációs kísérleteket is végeztem. Az eredmények FA24 néven szerepelnek a megfelelő ábrákon. Egyszerű nem-egyensúlyi vagy lassan végbemenő kémiai reakciók esetében az azonos hőmérsékleten rövidebb ideig végzett

hőkezelés várhatóan azt eredményezi, hogy a keletkező anyagok kisebb koncentrációban jelennek majd meg. Ezzel ellentétben az figyelhető meg, hogy bizonyos vegyületek a rövid kísérletekben határozottan nagyobb koncentrációban találhatók meg, mint a 72 órákban: C2 vegyületek 220°C, 250°C és 300°C-on, a C3 vegyületek 220°C és 250°C-on, és a C4 vegyületek 250°C és 320°C-on. Meg kell jegyezni, hogy a C4 esetében a különbségek nagyon kicsik. A b/a mutató csökkenése 250°C-on a FA24 esetében is jellemző.

Ha az összegzett benzol és alkilbenzol tartalmat (3. ábra) tekintjük (benzol+toluol+C2+C3+C4), megfigyelhető, hogy a kisebb hőmérsékleteken (220°C és 250°C) a CSAP-ból, HA-ból és a HAFA-ból, 320°C-on pedig a FA-ból keletkezik a legtöbb illó aromás vegyület. A termékek koncentrációja folyamatosan nő a magasabb hőmérséklet felé haladva, kivéve a kisebb csökkenést (~stagnálást) a HA esetében 320°C-on és a minimum értéket a SZÉN esetében 250°C-on. A rövidebb kísérletekben is viszonylag sok vegyület keletkezik, a 72 órás kezelésekkel összevethető mennyiségben. A legkevesebb alkilbenzolt 250°C-tól felfelé a SZÉN termeli.



3. ábra. Az összes alkilbenzol koncentrációk (µg/l) a kísérletekben.

3.3.4 Policiklikus aromás szénhidrogének a kísérleti anyagokban

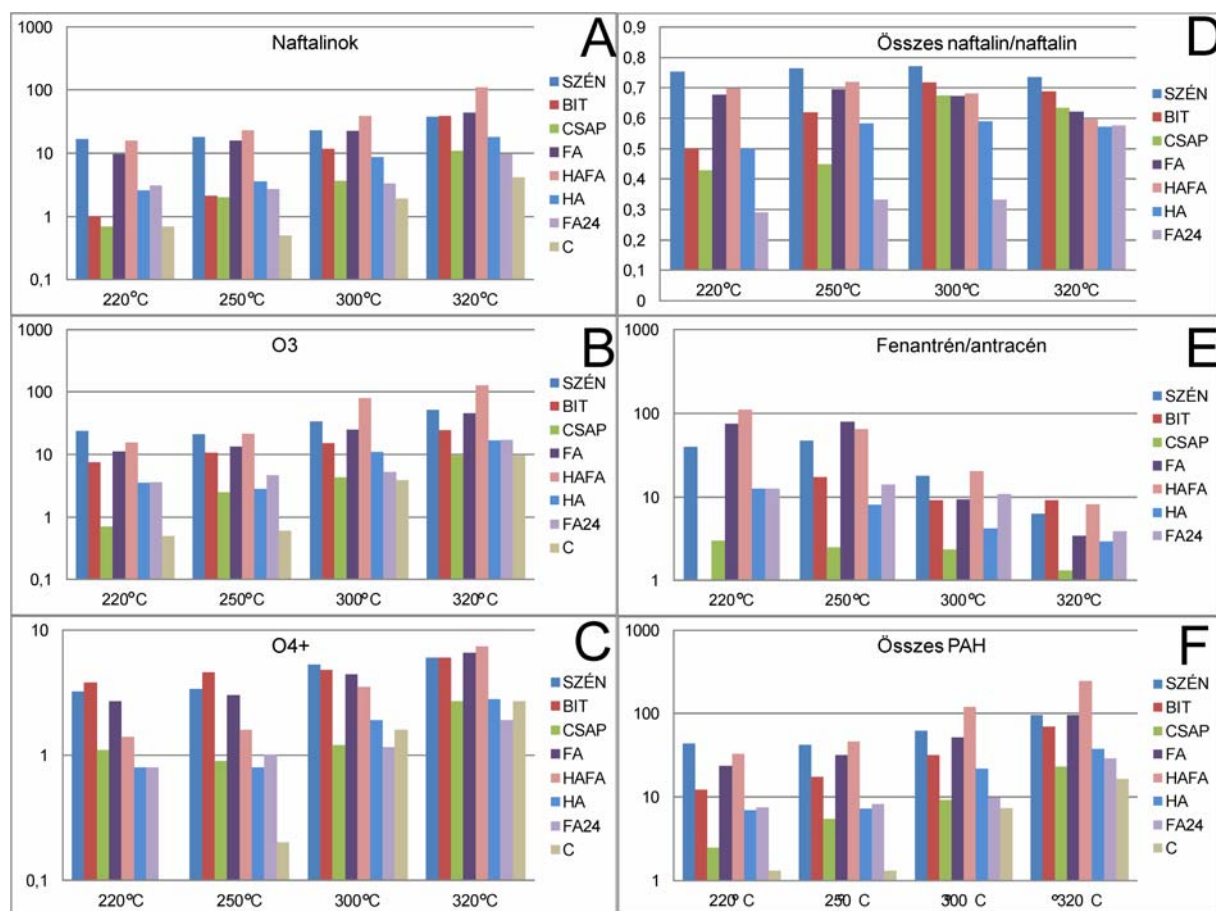
Az alkilbenzolokhoz hasonlóan a PAH-ok is nagy mennyiségben jelennek meg a kísérletek során (6. táblázat).

	Hőmérséklet	naftalin	metilnaftalinok	O2	O3	O4+	fenantrén/ antaracén (f/a)	metilnaftalinok/ (naftalin+metil- naftalinok) (nnaf/naf)	összes PAH
SZÉN	220°C	4,1	12,5	16,6	23,7	3,2	40,0	0,75	43,5
	250°C	4,2	13,7	17,9	20,8	3,4	46,7	0,77	42,1
	300°C	5,3	18,0	23,3	34,2	5,3	18,0	0,77	62,8
	320°C	10,0	28,0	38,0	51,9	6,0	6,3	0,74	95,9
BIT	220°C	0,5	0,5	1,0	7,4	3,8	-	0,50	12,2
	250°C	0,8	1,3	2,1	10,7	4,6	17,2	0,62	17,4
	300°C	3,3	8,4	11,7	15,3	4,8	9,2	0,72	31,8
	320°C	12,2	26,9	39,1	24,4	6,0	9,1	0,69	69,5
CSAP	220°C	0,4	0,3	0,7	0,7	1,1	3,0	0,43	2,5
	250°C	1,1	0,9	2,0	2,5	0,9	2,5	0,45	5,4
	300°C	1,2	2,5	3,7	4,3	1,2	2,3	0,68	9,2
	320°C	4,0	6,9	10,8	9,7	2,7	1,3	0,63	23,2
FA	220°C	3,1	6,5	9,6	11,3	2,7	75,0	0,68	23,6
	250°C	4,8	11,0	15,8	13,3	3,0	79,0	0,70	32,1
	300°C	7,4	15,3	22,7	24,9	4,4	9,4	0,67	52,0
	320°C	16,7	27,4	44,1	45,5	6,6	3,4	0,62	96,2
HA	220°C	1,3	1,3	2,6	3,5	0,8	12,5	0,50	6,9
	250°C	1,5	2,1	3,6	2,8	0,8	8,0	0,58	7,2
	300°C	3,6	5,2	8,8	11,0	1,9	4,2	0,59	21,7
	320°C	7,7	10,3	18,0	16,8	2,8	2,9	0,57	37,6
HAFA	220°C	4,8	11,1	15,9	15,6	1,4	110,0	0,70	32,9
	250°C	6,4	16,5	22,9	21,4	1,6	64,5	0,72	45,9
	300°C	12,3	26,3	38,6	78,7	3,5	20,3	0,68	120,8
	320°C	44,3	65,4	109,7	127,4	7,4	8,2	0,60	244,5
FA24	220°C	2,2	0,9	3,1	3,6	0,8	12,5	0,29	7,5
	250°C	1,8	0,9	2,7	4,6	1,0	14,0	0,33	8,3
	300°C	2,2	1,1	3,3	5,3	1,2	10,8	0,33	9,8
	320°C	4,1	5,6	9,7	17,3	1,9	3,9	0,58	28,9

6. táblázat. A PAH vegyületcsoportok koncentrációi (µg/l) és mutatók a kísérletekben.

A PAH-ok mennyisége nő a hőmérséklet emelkedésével minden minta esetében, de a koncentrációk eltérőek.

Az aszorbinsavból keletkező PAH-ok miatt az ábrákon (4. ábra) feltüntettem a C mintákban (3.2.1. fejezet) mért mennyiségeket. A SZÉN, FA és HAFA mintákból keletkezik a legtöbb PAH vegyület. A BIT naftalinok esetében 300°C és 320°C-on tapasztalható intenzív termelés, O3 vegyületeket tekintve a negyedik legnagyobb, O4+ esetében pedig a legnagyobb értékek közt van, hőmérséklettől függően. A CSAP hőkezelések során alig keletkezik több PAH, mint a C mintákból. A HA és a rövid FA24 kísérletekből származó PAH-ok koncentrációi hasonlóak, de mindenképp figyelemreméltó, hogy a FA24-ben O4+ vegyületekből nagy hőmérsékleten kevesebb keletkezik, mint a C-ben.



4. ábra. A PAH-ok eloszlása (µg/l) és mutatók a kísérletekben. A: naftalinok (1-metil-naftalin+2-metil-naftalin+naftalin); B: O3 vegyületek; C: O4+ vegyületek; D: naftalinok/naftalin; E: fenatrén/antracén; F: összes PAH koncentráció.

A metilnaftalinok/(naftalin+metilnaftalinok) (mnaft/naft) arányát vizsgálva (4D. ábra) azt látjuk, hogy a kezdetben növekszik, majd nagyobb hőmérsékleten csökken a mutató. A csúcserő a FA és HAFA esetében 250°C-nál, a többi minta esetében 300°C-nál van. A FA24 esetében a növekedés folyamatos az emelkedő hőmérséklettel.

Az antracén és fenatrén aránya (f/a) a már megfigyelt eltérő érzékenységek miatt érdekes mutató lehet. Valóban, a 4E. ábrán látszik, hogy a mutató nagyon erősen függ a hőmérséklettől, emellett a kísérleti anyag szerkezeti eltéréseit is mutatja. A mutató nagysága nem függ a szerves anyag érettségétől, a fulvosavakban, SZÉN-ben és BIT-ben a keletkező antracén mennyisége elenyésző, míg a HA-ból és CSAP-ból a fenantrénhez képest több van.

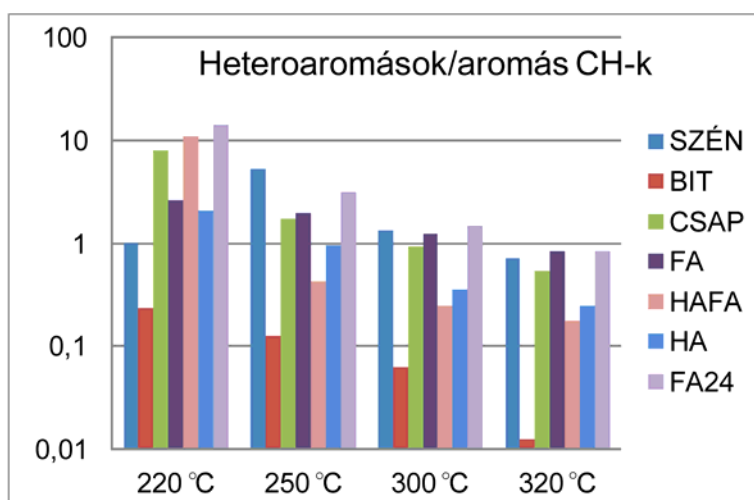
3.3.5 Heteroaromás vegyületek a kísérleti anyagokban

A heteroaromás vegyületek redukzív körülmények között – főleg a kis hőmérsékletű kísérletekben – igen jellemző termékek (7. táblázat).

Minta	Hőmérséklet	N/NSO	S/NSO	O/NSO	N/aro	S/aro	O/aro	NSO/aro
SZÉN	220°C	0,00	0,76	0,24	0,00	0,77	0,24	1,01
	250°C	0,00	0,79	0,21	0,00	4,10	1,11	5,22
	300°C	0,00	0,91	0,09	0,00	1,23	0,12	1,35
	320°C	0,00	1,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,72
BIT	220°C	0,00	0,58	0,42	0,00	0,14	0,10	0,24
	250°C	0,00	0,37	0,63	0,00	0,05	0,08	0,13
	300°C	0,00	0,13	0,87	0,00	0,01	0,05	0,06
	320°C	0,00	1,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
CSAP	220°C	1,00	0,00	0,00	7,99	0,00	0,00	7,99
	250°C	0,97	0,00	0,03	1,67	0,00	0,04	1,72
	300°C	1,00	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,93
	320°C	0,99	0,01	0,00	0,53	0,00	0,00	0,53
FA	220°C	0,80	0,03	0,17	2,07	0,09	0,45	2,60
	250°C	0,59	0,22	0,19	1,18	0,44	0,37	1,98
	300°C	0,28	0,55	0,17	0,35	0,67	0,21	1,23
	320°C	0,29	0,58	0,13	0,24	0,48	0,11	0,84
HAFA	220°C	0,00	0,02	0,98	0,00	0,26	10,55	10,81
	250°C	0,00	0,37	0,63	0,00	0,16	0,26	0,42
	300°C	0,00	0,26	0,74	0,00	0,06	0,19	0,25
	320°C	0,00	0,25	0,75	0,00	0,04	0,13	0,18
HA	220°C	1,00	0,00	0,00	2,05	0,00	0,00	2,05
	250°C	0,73	0,15	0,11	0,70	0,15	0,10	0,95
	300°C	0,12	0,59	0,29	0,04	0,21	0,10	0,36
	320°C	0,15	0,50	0,35	0,04	0,12	0,09	0,25
FA24	220°C	0,93	0,02	0,05	13,01	0,31	0,71	14,03
	250°C	0,70	0,21	0,10	2,19	0,65	0,31	3,14
	300°C	0,22	0,68	0,10	0,33	1,02	0,14	1,49
	320°C	0,29	0,58	0,13	0,24	0,48	0,11	0,84

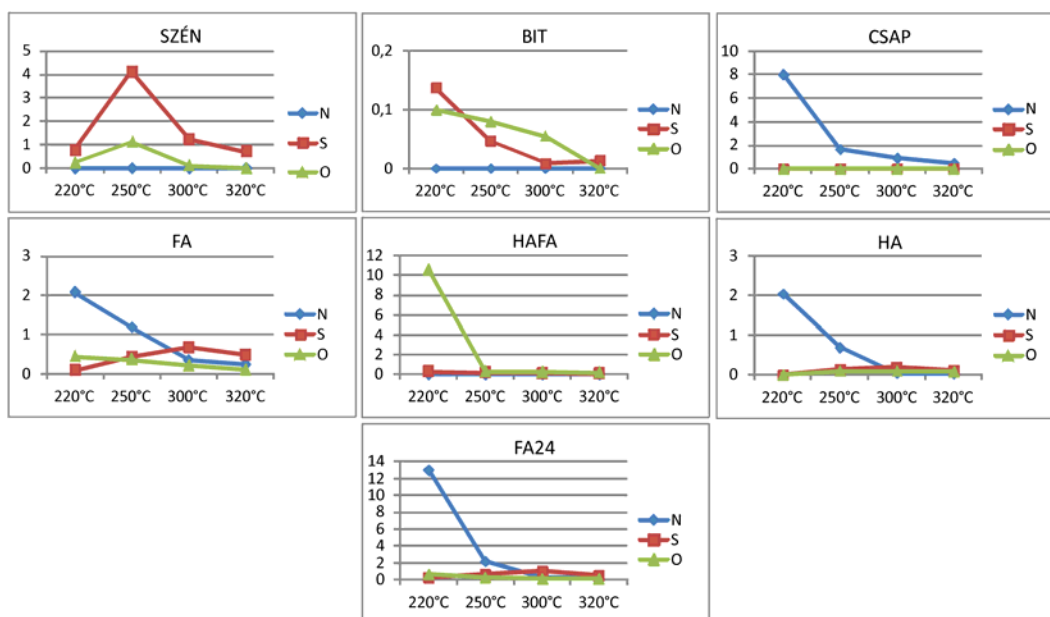
7. táblázat. Heteroaromás vegyületek arányai. N, S, O: adott heteroatomot tartalmazó aromás vegyületek; NSO: összes mért heteroaromás; aro: összes aromás szénhidrogén.

Mivel a TIC kromatogramokból határoztam meg a mennyiségeket (3.1 fejezet), így csak relatív koncentrációkról beszélek. Mivel az alkilbenzolok és PAH-ok mennyisége ismert, nem félrevezető, ha a heteroaromás vegyületek eloszlásának értelmezésekor az aromás szénhidrogénekhez és egymáshoz viszonyított arányaikat használom fel.



5. ábra. Heteroaromások/aromás CH-ek.

Az összes heteroaromás vegyület relatív mennyisége ($\sum ha / \sum aCH$) csökken a hőmérséklet emelkedésével (5. ábra). Megfigyelhető, hogy 220°C-on a heteroaromás vegyületek mennyisége jelentősen meghaladja az aromás szénhidrogénekét ($1 < \sum ha / \sum aCH < 10$), majd 320°C-ot elérve ez az arány 1 alá csökken. Kiugró értékekkel jellemezhető a BIT, ahol a kezdeti érték is rendkívül kicsi ($\sim 0,2$), ami még tovább csökken, 320°C-on megközelítve a 0,01-et. Egyedül a SZÉN esetében található maximum a 250°C-os hőmérsékleten, ami egybeesik az alkilbenzolok és a PAH-ok minimumával.



6. ábra. Heteroaromások aránya az egyes kísérletekben, heteroaromás/összes aromás CH.

Az N, S, O heteroaromásokat (heteroaromás/aromás szénhidrogének) külön tekintve (6. ábra) különbségeket figyelhetünk meg az adott elem és a különféle kísérleti anyagok tekintetében

is. N vegyületek (elsősorban pirrolok) nem jelennek meg a SZÉN, BIT és HAFA mintákban, míg mennyiségük a többi mintában csökkenő tendenciát mutat. A CSAP és FA24 nagyon nagy értékekkel bír a FA és HA-hoz képest.

Aromás kénvegyületek, amik főleg tiofének és dibenzotiofének (S) legnagyobb mennyiségben a SZÉN-ben jelennek meg. A 250°C-os kiugró érték után csökken az arányuk. A BIT és HAFA kísérletekben arányuk folyamatosan csökken a növekvő hőmérséklettel, míg a FA, HA és FA24-ben 300°C-ig nő, 320°C-ig csökken. Az arányok a rövidebb FA24 kísérletben nagyobbak.

O-tartalmú heteroaromások (furánok és benzofuránok) a SZÉN-ben szintén 250°C-on mutatnak maximum értéket, ugyanígy a CSAP sorozatban is. A HAFA esetében 220°C-on kimagasló értéket láthatunk. A FA, FA24 és BIT sorozatban az arányok a hőmérséklet növekedésével csökkennek, míg a HA kísérletben 0-ról ~0,1-re nőnek és nagyjából stagnálnak 250°C-tól felfelé. A HA, CSAP és BIT esetében az értékek minden hőmérsékleten nagyon kicsik (~0,1 alatt).

3.3.6 Fenolok a kísérleti anyagokban

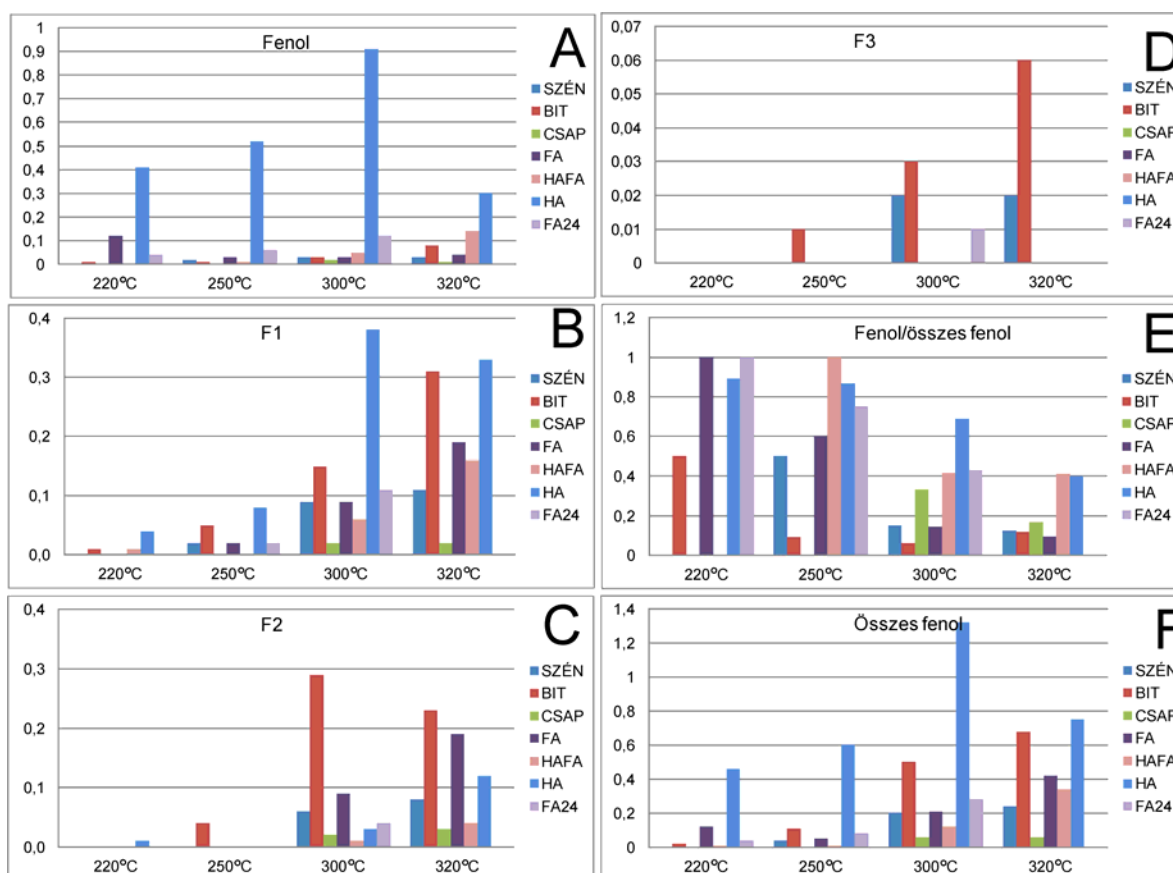
A fenol mérések eredményei a 8. táblázatban láthatók. A 24 órás FA kísérletek 320°C-os lépése sajnos hiányzik, bár ez az értelmezést nem befolyásolja. Az összes fenoltartalmat (7E. ábra) tekintve a HA kiugróan nagy koncentrációkat mutat, határozott csúccsal 300°C-on.

Minta	Hőmérséklet	fenol	metilfenolok (F1)	F2	F3	összes fenol	(fenol+metilfenolok)/ összes fenol	fenol/összes fenol
SZEN	220°C	0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-
	250°C	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5
	300°C	0,03	0,1	0,1	0,0	0,2	0,6	0,2
	320°C	0,03	0,1	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1
BIT	220°C	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5
	250°C	0,01	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1
	300°C	0,03	0,2	0,3	0,0	0,5	0,4	0,1
	320°C	0,08	0,3	0,2	0,1	0,7	0,6	0,1
CSAP	220°C	0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-
	250°C	0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-
	300°C	0,02	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7	0,3
	320°C	0,01	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,2
FA	220°C	0,12	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	1,0
	250°C	0,03	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	0,6
	300°C	0,03	0,1	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1
	320°C	0,04	0,2	0,2	0,0	0,4	0,5	0,1
HAFA	220°C	0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	-
	250°C	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
	300°C	0,05	0,1	0,0	0,0	0,1	0,9	0,4
	320°C	0,14	0,2	0,0	0,0	0,3	0,9	0,4
HA	220°C	0,41	0,0	0,0	0,0	0,5	1,0	0,9
	250°C	0,52	0,1	0,0	0,0	0,6	1,0	0,9
	300°C	0,91	0,4	0,0	0,0	1,3	1,0	0,7
	320°C	0,3	0,3	0,1	0,0	0,8	0,8	0,4
FA24	220°C	0,04	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
	250°C	0,06	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	0,8
	300°C	0,12	0,1	0,0	0,0	0,3	0,8	0,4

8. táblázat. Fenol vegyületcsoportok koncentrációi (mg/l) és mutatók a kísérletekben.

Sok fenol keletkezik a BIT mintából is. Ebben és a többi mintában is, a fenolok mennyisége nő az emelkedő hőmérséklettel, bár a FA esetében a minimum 250°C-nál van. A legkevesebb

fenol a CSAP mintából keletkezik. A FA24 kísérletekben mért összes fenol koncentrációk kicsivel meghaladják a FA mintákban mértet.



7. ábra. Fenolok koncentrációi (mg/l) és mutatók a kísérletekben.

A fenolt önmagában és az alkilfenolokat tekintve a HA kiugróan sok fenolt (7A.ábra) és metilfenolt (7B. ábra) termel, F2 vegyületekből (7C. ábra) közepes mennyiséget, míg F3 vegyületeket (7D. ábra) egyáltalán nem. A fenol keletkezése a FA-ban 220°C felett visszaesik, majd alig emelkedik, míg a többi minta esetében folyamatosan nő az emelkedő hőmérséklettel. A CSAP értékek 300°C és 320°C között csökkennek, de meg kell jegyezni, hogy a CSAP mintákban mért koncentrációk a mérési határ közelében ingadoznak.

A metilfenol koncentrációk (F1) esetében is látszik a HA 300°C-os csúcsa, illetve itt is második a BIT. A hőmérséklettel való koncentrációnövekedés minden mintában megfigyelhető, ez hasonló az F2 fenolokat tekintve is. F2 vegyületeket legnagyobb mennyiségben a BIT szolgáltat, aminek 300°C-nál a HA F1 fenoljaihoz hasonló csúcsa van. F3 fenolok csak a SZÉN, BIT és FA24 mintákban jelennek meg.

A relatív demetileződést mutató arányok (fenol/összes fenolok, $f/\Sigma f$, illetve (fenol+metilfenolok)/összes fenol, $fmf/\Sigma f$) a BIT kivételével csökkennek a növekvő

hőmérséklettel. A BIT kísérletekben a minimum 300°C-on látható, majd a mutató értéke kissé megnő. A 220°C és 250°C közötti esés azonban jelentős. Ennek megfelelően a fenolok esetében relatív metileződést figyelhetünk meg.

3.4 Következtetések

Az eredmények alapján a reakciók, azaz a termékek keletkezése és átalakulása (lebomlás vagy nagyobb molekulású vegyületek kialakulása, kondenzáció) párhuzamosan folynak. A kezelési idő és a hőmérséklet befolyásolja a különféle reakciók intenzitását, tehát időben előrehaladva vagy nagyobb hőmérsékleten egyes folyamatok egyre hangsúlyosabbá válnak. Például a rövidebb kezelés alatt nagyobb koncentrációban jelen levő komponensek (pl. C2, C3) hosszabb idő alatt eltűnnek (demetileződésen vagy polikondenzáción mennek át), de ennek ellenére a termékek összes mennyisége a hőmérséklettel párhuzamosan nő, mivel a kisebb és nagyobb hőstabilitású vegyületek képződése a prekursor anyagból és az ellenállóbaké az átalakuló molekulákból egyaránt tovább folytatódik.

A termékek minősége és mennyisége a prekursor anyagi minőségét és a relatív érettségének (aromatizáció előrehaladása, heteroatomvesztés) hatását egyaránt jól mutatja. A HA-ból nagyobb arányban képződnek hosszabb szénláncú alkilbenzolok, mint a FA-ból, ahol a fő termék a benzol. Ha elfogadjuk az általános modellt, amely szerint a huminsavak aromásabbak, és hosszabb szénláncokat tartalmaznak, mint a fulvosavak (amikben a reaktív funkciós csoportok aránya nagyobb), akkor ennek magyarázata az, hogy a fulvosavakban gyakoribbak a különálló gyűrűk, míg a huminsavakban a poliaromás/gyűrűs szerkezetek dominálnak. Mivel a benzolgyűrű meglehetősen ellenálló a hőkezeléssel szemben, és a polikondenzációs reakciók erőteljesek, nem meglepő, hogy a HA-ból jóval kevesebb alkilbenzolt kapunk, mint a FA-ból, viszont a képződő alkilbenzolokhoz hosszabb szénláncok kapcsolódnak. Erről bővebben írok a PAH-okról szóló részben. Valamennyire hasonló a helyzet a BIT esetében is, ahol a hosszú szénláncúak erőteljes megjelenése nem meglepő, mivel jelen vannak a bitumenben (Tissot és Welte, 1984).

A SZÉN a kísérleti anyagok közül a leginkább érett (Tissot és Welte, 1984) nagy arányban polikondenzált, aromás szerkezeteket tartalmaz, ezért általában a legkisebb benzol és alkilbenzol hozamokat produkálja. A benzol minimum a 250°C-os kísérletben azt mutatja, hogy először a könnyen leszakadó benzol jelenik meg a vízben, majd a hőmérsékletnek el kell

érnie egy bizonyos szintet, hogy a nehezen hozzáférhető részokről is magányos gyűrűk szakadjanak le, vagy a demetileződés eléggé előrehaladjon. A b/t és bt/a mutató csökkenésére az egyetlen magyarázat az lehet, hogy vannak olyan kondenzált, például heteroaromás részek, amelyek alkilbenzolokká bomlanak a hőkezelés hatására. Ebből az a következtetés adódik, hogy a szenekben megtalálható heteroatomok inkább aromás szerkezetekben vannak jelen, míg például a humin anyagokban sok heteroatomos funkciós csoport található. Ugyanezt lehet elmondani a BIT-ről is azzal a különbséggel, hogy az éretlen bitumen nem annyira polikondenzált, mint a szén, és a C3, C4+ nagy mennyisége a hosszabb alifás láncok jelenlétét is jól mutatja.

Ha ezek alapján elfogadjuk, hogy a keletkező vegyületek jól tükrözik a kísérleti anyag kémiai szerkezetét, az ismeretlen szerkezetű CSAP mintáról azt a következtetést vonhatnánk le, hogy alig tartalmaz hosszabb szénláncokat, rövidebbekben azonban bővelkedik (nagyon nagy toluol és C2 termelés, minimális C3 és C4+). Meg kell jegyezni, hogy a legnagyobb koncentrációban előforduló C2 alkilbenzol a sztirol, ami mesterséges eredetre utal. Ha figyelembe vesszük, hogy a geotermikus kutakban használt szűrők műanyagokból készülnek, ez könnyen előfordulhat.

A policiklikus aromás vegyületek megfigyelt eloszlásának értelmezése nem egyszerű. Ennek fő oka, hogy a PAH-ok hideg vizekben is megjelennek (lásd pl. következő fejezet), tehát oldódás termékei is lehetnek, valamint aszkorbinsavból is keletkeznek a hőkezelés hatására.

Az, hogy a vizsgált minták közül a legnagyobb PAH termelők a kevésbé (FA, HAFA) és a nagymértékben aromatiszt (SZÉN) szerkezetek (Tissot és Welte, 1984), arra utal, hogy a PAH-ok keletkezésért a makromolekulákról való leszakadás mellett nagymértékben felelős az egy gyűrűs aromás vegyületek hőmérséklet hatására növekvő kondenzációja. A kondenzáció hatását mutatja az, hogy az aszkorbinsavból is képződnek PAH vegyületek. Az eleve poliaromás részleteket tartalmazó HA PAH vegyületei tovább kondenzálódnak és részben kicsapódnak, így eltűnnek a mérhető tartományból, viszont a makromolekuláról kevesebb PAH képes leszakadni, mint a SZÉN esetében. Emellett a huminsavak tartalmazhatnak heteroaromás részeket, amik a hőkezelés hatására lebomlanak, így alkilbenzolok és PAH-ok ezúton is keletkezhetnek. A SZÉN-ből is sok PAH (viszont kevés alkilbenzol) keletkezik, tehát kell, hogy legyen olyan folyamat, amivel a nagyméretű molekulákból 2-6 gyűrűs szerkezetek szabadulnak fel. Mivel az aromás gyűrűk felszakadása nem valószínű, a heteroatomot tartalmazó aromás szerkezetek felszakadása egy lehetséges út ehhez. Az, hogy a SZÉN mintában – az alkilbenzolokhoz hasonlóan – 250°C-nál minimum jelentkezik az összes

PAH koncentrációban, szintén azt mutatja, hogy a könnyen leszakadó molekulareszek 220°C-on az oldatba kerültek, míg az újabb keletkezéshez nagyobb hőmérsékletre van szükség.

A FA és FA24 eredményeket tekintve elmondható, hogy a vegyületek bomlással történő keletkezése gyorsabb folyamat, mint a polikondenzáció.

A m_{na}/n_a arány a b/t-hez hasonlít. Mivel az alkilbenzolok esetében sem a b/t, sokkal inkább a b/a mutatja a relatív demetileződést, és PAH-ok esetében nem volt mód hosszabb (vagy több) alkiláncot tartalmazó vegyületeket vizsgálni, a mutató csak megerősíti, nem bizonyítja a hőmérséklet növekedésével előrehaladó demetileződést.

A f/a csökken a hőmérséklet emelkedésével. A fenantrén meglehetősen stabil vegyület, míg az antracén főleg a hőkezelés hatására keletkezik. Ha az antracén idővel nem bomlik le vagy alakul át, ez a mutató a felszín alatti vizek maximális hőmérsékletét mutathatja. Ugyanezt az emelkedő hőmérséklettel történő fenantrén/antracén arány csökkenést írta le Sajgó et al. (2005) néhány, a Pannon-medencéből származó hévízben.

A heteroaromás vegyületek eloszlása a kísérleti anyag érettségét és a vegyületek hőstabilitását is jól tükrözi. Ha az aromás szénhidrogének mennyiségét is figyelembe vesszük, a CSAP, FA és 250°C felett a SZÉN termel a hőkezelések során sok heteroaromás vegyületet. A heteroaromás szerkezetek hőstabilitása kisebbnek mutatkozik, mint az aromásoké, ami az irodalmi adatokkal egybevág (pl. Katritzky et al., 2001., illetve 1. fejezet).

Az érettebbnek tekinthető anyagokból (szén, bitumen és a mély, forró hévízből származó humin anyag) a nitrogéntartalmú aromások hiányoznak. Ehhez hozzávéve, hogy a hőmérsékletemelkedés hatására a többi mintában milyen intenzíven csökken az arányuk, feltehető, hogy az érés során ezek a vegyületek elvesznek. A kéntartalmú aromások viselkedése az azonos környezetből származó FA-ban és HA-ban (és a FA24-ben) megegyezik, míg az oxigéntartalmúak csak a két FA kísérletben változnak egyformán.

Megfigyelhető, hogy a FA értékei mindig meghaladják a HA-ét, ez egybevág az azonos helyről származó huminsavak fulvosavakhoz viszonyított kisebb heteroatom tartalmával (pl. Kovács, 2010). A HAFA 220°C felett mindig kisebb $\sum ha / \sum aCH$ értékeket mutat, mint a HA vagy FA, ami szintén megfelel a Kovács (2010) és Kovács et al. (2012) által a természetben megfigyelt folyamatnak: a mélység (és a hőmérséklet) növekedésével a humin anyagok heteroatom tartalma csökken.

Fontos megfigyelés, hogy a heteroaromás vegyületek kis kezelési hőmérsékleten uralkodó vegyületek, míg a mesterséges érés hatására nagyon hamar lecsökken arányuk az aromás szénhidrogénekhez képest.

A fenolok eloszlása nehezen értelmezhető annak ellenére, hogy követik az egyéb aromás vegyületeknél megfigyelt viselkedést, azaz koncentrációjuk nő a hőmérséklettel. A HA kiugróan nagy értékeiből arra kell következtetni, hogy a fenolos csoportok különösen elterjedtek a huminsavakban. Fenol dihidrobenzofuránból is keletkezhet vizes pirolízis kísérletekben (Katritzky et al., 1990), de a HA minták nem mutattak nagy gazdagságot ezekben a vegyületekben.

A $f/\Sigma f$ csökkenése (7E. ábra) a növekvő hőmérséklet függvényében azt mutatja, hogy a képződő alkilfenolok utánpótlása bőséges. Az a tény, hogy az F3 fenolok a rövid FA24 kísérletben megjelennek, a FA-ban azonban nem, azt mutatja, hogy az idő előrehaladtával a relatív demetileződés lejtászódott. Ugyanezt mutathatja a BIT esetében a mutató növekedése, illetve kismértékű csökkenése vagy stagnálása (FA, HAFA, SZÉN) 300°C és 320°C között.

Mindenképp meg kell jegyezni, hogy a legtöbb fenol homológ koncentrációja 0-ról indul (220°C-on). Ez azt jelenti, hogy – a természetben megfigyelt jelenséghez hasonlóan – a fenolok a nagyobb hőmérsékleteken válnak uralkodó vegyületekké a vizekben.

3.5 Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy a vizsgált intervallumban a hőmérséklet emelkedésével az alábbi reakciók játszódnak le:

- C-C vagy C-heteroatom kötések bomlásával és heteroatomos gyűrűk felbomlásával a prekursor anyagból változatos méretű molekulareszkek szakadnak le és bomlanak tovább hasonló reakciók során aromás szénhidrogénekké;
- általában relatív demetileződés játszódik le, a növekvő hőmérséklettel és idővel a rövidebb alkiláncú vegyületek aránya megnő;
- polikondenzáció és aromatizáció játszódik le;

A keletkezett vegyületek közel azonosak, de ezek mennyisége és főleg arányuk eltérő a különféle kiindulási (prekursor) anyagokban, aminek oka az eltérő kémiai szerkezet és összetétel.

A vizes pirolízis (pontosabban aquatermolízis) kísérletek – amennyiben redukzív környezetet alkalmazunk – alkalmasak a szerves anyag vizekben lejátszódó termikus változásainak, illetve érésének szimulációs vizsgálatára. A természetben (a Pannon-medence hévizei esetében) megfigyelt $\sim 80^{\circ}\text{C}$ -os küszöbhőmérséklet a vizsgált vegyületek koncentrációi alapján nagyjából megfelel a 220°C kísérleti hőmérsékletnek, 72 órás hőkezelés esetében. Ennek egyik bizonyítéka, hogy a vizsgált vegyületek hévizekben megfigyelt sorozatos megjelenése (növekvő hőmérséklettel: heteroaromások, alkilbenzolok majd fenolok) a kísérletekben is hasonlóan alakult.

Mivel a megjelenő vegyületek között nem találhatóak bármely kiindulási anyagra kizárólagosan jellemző vegyületek, a természetes hévizekben megtalálható oldott szerves anyagok eredetére csak közvetetten (például a különféle vegyületek arányaiból) következtethetünk.

4. Összefüggés a hévizek hőmérséklete, szerves anyagának bomlása és szervesetlen összetevői között

A Pannon-medence hévizeiben oldott aromás szerves anyagok eredetéről csak feltevések vannak. Származhatnak a beszivárgás idején a felszín alatti vízbe kerülő talajeredetű szerves anyagból, illetve egyéb, az üledékben diszperz módon (bitumen) vagy koncentráltan (pl. lignit vagy szén telepek) jelen levő szerves anyag felhalmozódásokból is, amikkel a víz útja során kölcsönhatásba kerül. Emellett kőolajtelepekkel kapcsolatban levő vizek is tartalmazhatnak illó aromás vegyületeket. Ahhoz, hogy a nagy molekulású anyagok illó (jelen esetben: kromatografálható) szerves vegyületekre való bomlásáról információt szerezzünk, az oldott aromás vegyületek kvantitatív meghatározása mellett megfelelő közvetett módszer a vizek egyéb kémiai paramétereinek vizsgálata is.

Ebben a fejezetben bemutatom, hogy a különféle eredetű szerves anyagok bomlása – amellett, hogy a széndioxid képződése miatt hatással van a vizek szervesetlen kémiai összetételére – egyben forrása a hévizekben kimutatható aromás szerves vegyületeknek is, elsősorban az alkilbenzoloknak és a fenoloknak. Az eredmények bemutatása nagyban támaszkodik már megjelent publikációkra (Fekete et al., 2009; 2010b), de értekezésemben eltérő szemszögből vizsgálom a hévizek tulajdonságait.

4.1 A hévizek csoportosítása

A hévíz mintákon korábban vizsgáltam a szervesanyag-bomlás előrehaladásának és a szervesetlen komponensek átlagos koncentrációjának kölcsönhatását (Fekete et al., 2009; 2010b). Ebben a fejezetben a hangsúlyt arra fektetem, hogy bemutassam azt, hogy a szerves anyagok bomlása 1) bizonyos hőmérsékleti küszöbértékhez kötött ($\sim 70^{\circ}\text{C}$ kifolyó); 2) a szervesetlen összetételt (Na^{+} -, HCO_3^{-} -tartalom) nagyban befolyásoló széndioxid mellett milyen aromás vegyületeket termel; 3) ezek koncentrációja mennyiben függ a TOC-tartalomtól; és 4) mennyiben függ a kiindulási szerves anyag tengeri vagy szárazföldi eredetétől.

A hévizeket a továbbiakban két csoportra bontva vizsgálom 1) fenolokat nem tartalmazó hévizek (fenolmentes), 2) fenolokat tartalmazó hévizek (fenolos A és B). Ennek az az oka, hogy a korábbi vizsgálatok (pl. Kárpáti, 1999) alapján elsősorban a fenolok a melegebb vizek

jellemző aromás szerves anyagai, míg a benzol és az alkilbenzolok kis koncentrációban már kevésbé meleg, a PAH-ok pedig hideg vizekben is nagy koncentrációban lehetnek jelen. A fenoltartalmú csoportban három mintát a többitől eltérően jelöltem (fenolos B), mert – amellett, hogy 0-hoz közeli $\delta^{18}\text{O}$ értékekkel bírnak – egyéb tulajdonságaikban is eltérnek.

Ebben a fejezetben bemutatom, hogy a két csoport között több egyértelmű különbség is van. Mivel a korábbi megfigyelések alapján a hévíz hőmérsékletének emelkedésével a domináns aromás vegyületek sorrendje a következő: heteroaromások, alkilbenzolok, fenolok (Kárpáti, 1999), a fenolokat tartalmazó hévizek szerves anyagát érettebbnek tekintem. A továbbiakban tehát a víz szerves anyagának érettségén a bármilyen kiindulási szerves anyag aromás vegyületekké való bomlásának előrehaladását értem.

4.2 A hévizek szerves és szervetlen összetétele

Az alkilbenzol, PAH és fenol csoportok koncentrációi és különféle koncentrációkból számolt arányok láthatók a 9., 10. és 11. táblázatban. A szerves elemzések részletesen a Függelékben található. A 12. és 13. táblázat a hévizek fontosabb szervetlen kémiai paramétereit mutatja be.

A heteroaromás vegyületek általában a kis hőmérsékletű hévizekben jellemzőek (pl. Kárpáti, 1999). Az értekezésben vizsgált hévizekből általában hiányoznak, ahol megjelennek, ott a csúcsok területe <1% a totálion kromatogramokban. Emiatt ebben a fejezetben bővebben nem tárgyalom ezeket. Mivel a 24 órás kísérletben arányuk nagyobb, mint a 72 órásban (3.3.5. fejezet), az mindenesetre feltételezhető, hogy a heteroaromás vegyületek a hőhatás időtartamára is rendkívül érzékenyek. Ezért hiányozhatnak a hévizekből (relatív kis hőmérséklet, hosszú idő).

Eredeti jelölés	Víz hőm.	mintavétel helye	Benzol	Toluol	C2	C3	C4	összes alkilbenzol	bt/a	b/a
TMV027	38,0	Szeged	0,0	0,3	1,7	0,9	0,0	2,9	0,69	0,00
TMV020	44,0	Sarkad	0,0	0,0	1,3	0,5	0,4	2,2	0,59	0,00
TMV015	46,2	Kiskunhalas	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2	0,8	0,75	0,00
TMV007	48,0	Hajdúszoboszló	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	1,00	0,00
TMV012	50,0	Eger	3,9	0,5	0,0	0,0	0,1	4,5	0,98	0,87
TMV009	56,0	Berekfürdő	2,1	1,2	0,4	0,1	0,0	3,8	0,97	0,55
TMV034	56,0	Algyő 5-261	6,8	0,0	1,0	1,4	0,0	9,2	0,85	0,74
TMV022	58,0	Zalaegerszeg	5,8	2,5	2,3	0,9	0,1	11,6	0,91	0,50
TMV038	59,0	Gyula	4,5	1,6	4,0	1,0	0,0	11,1	0,91	0,41
TMV011	61,5	Füzesgyarmat	0,9	2,8	2,1	0,2	0,3	6,3	0,92	0,14
TMV017	62,0	Szolnok	4,9	1,8	0,8	0,2	0,3	8,0	0,94	0,61
TMV031	63,0	Szolnok, 15-93	1300,0	124,7	377,0	94,0	4,2	1899,9	0,95	0,68
TMV005	65,0	Babócsa	78,2	0,0	7,6	4,4	1,1	91,3	0,94	0,86
TMV035	66,0	Algyő 5-262	12,3	0,0	1,6	0,5	0,0	14,4	0,97	0,85
TMV010	66,0	Földes K-29	200,0	12,1	1,2	0,0	0,0	213,3	1,00	0,94
TMV013	68,0	Egerszalók	1,8	0,9	0,0	0,0	0,1	2,8	0,96	0,64
TMV004	69,5	Lenti	75,4	10,3	20,7	9,2	2,2	117,8	0,90	0,64
TMV026	70,0	Szeged	65,9	13,3	65,7	37,9	0,0	182,8	0,79	0,36
TMV030	70,0	Ásotthalom	1150,0	122,7	307,3	107,9	23,1	1711,0	0,92	0,67
TMV032	70,0	Végegyháza	48,0	48,7	172,0	41,7	1,1	311,5	0,86	0,15
TMV008	70,0	Hajdúszoboszló	250,0	27,2	7,3	0,2	0,9	285,6	1,00	0,88
TMV019	72,0	Nagybánhegyes	181,7	158,4	648,7	84,8	2,8	1076,4	0,92	0,17
TMV042	73,5	Hódmezőv.	21,9	14,0	30,9	14,3	0,0	81,1	0,82	0,27
TMV021	76,0	Deszk	70,7	75,7	83,9	114,6	2,8	347,7	0,66	0,20
TMV041	76,0	Makó	5,3	5,3	10,9	5,2	0,7	27,4	0,78	0,19
TMV014	77,0	Csengele	3,1	1,1	0,4	0,2	0,0	4,8	0,96	0,65
TMV016	79,0	Öcsöd	29,6	33,6	28,4	5,2	1,1	97,9	0,94	0,30
TMV033	80,0	Tótkomlós 3-105	27,2	14,9	28,6	4,1	0,0	74,8	0,95	0,36
TMV037	82,0	Szarvas	23,3	31,7	43,5	3,2	0,0	101,7	0,97	0,23
TMV024	82,0	Domaszék 5-159	650,0	49,8	81,1	22,2	2,8	805,9	0,97	0,81
TMV025	82,0	Domaszék 5-43	250,0	58,9	191,0	31,7	11,5	543,1	0,92	0,46
TMV029	84,0	Szeged, 5-209	550,0	70,0	118,6	24,5	1,6	764,7	0,97	0,72
TMV028	84,5	Szeged 5-94	138,7	55,8	87,8	31,6	1,2	315,1	0,90	0,44
TMV039	91,0	Gyula	15,8	19,8	29,1	3,0	0,0	67,7	0,96	0,23
TMV040	95,0	Orosháza	46,7	40,5	58,2	9,0	0,5	154,9	0,94	0,30
TMV036	96,5	Szarvas 3-263	48,0	68,7	122,8	26,9	0,6	267,0	0,90	0,18
TMV023	99,0	Zalakaros	174,8	51,3	12,3	1,3	0,0	239,7	0,99	0,73

9. táblázat. Alkilbenzol vegyületcsoportok mennyisége (µg/l), és arányok a hévizekben. Bt/a: (benzol+toluol)/(benzol+alkilbenzolok); b/a: benzol/(benzol+alkilbenzolok).

Eredeti jelölés	Víz hőm.	mintavétel helye	Naftalin	O3	O4+	f/a	összes PAH
TMV027	38,0	Szeged	3600,0	2570,6	284,5	37,80	6455,1
TMV020	44,0	Sarkad	706,0	689,7	99,1	8,91	1494,8
TMV015	46,2	Kiskunhalas	886,0	5850,6	1146,6	50,53	7883,2
TMV007	48,0	Hajdúszoboszló	77,8	487,1	55,2	27,44	620,1
TMV012	50,0	Eger	33,6	143,0	20,8	-	197,4
TMV009	56,0	Berekfürdő	242,0	802,8	397,0	10,35	1441,8
TMV034	56,0	Algyő 5-261	410,0	201,2	10,2	-	621,4
TMV022	58,0	Zalaegerszeg	39,3	6,6	42,4	-	88,4
TMV038	59,0	Gyula	432,0	362,6	158,5	12,76	953,1
TMV011	61,5	Füzesgyarmat	2060,0	15729,4	1285,9	28,34	19075,3
TMV017	62,0	Szolnok	1960,0	2662,4	421,0	11,80	5043,4
TMV031	63,0	Szolnok, 15-93	7336,0	1855,6	113,2	21,38	9304,8
TMV005	65,0	Babócsa	149,6	1166,6	229,5	-	1545,7
TMV035	66,0	Algyő 5-262	988,0	1701,0	244,5	51,79	2933,5
TMV010	66,0	Földes K-29	1048,0	4912,0	329,6	28,60	6289,6
TMV013	68,0	Egerszalók	109,4	475,9	90,6	14,64	675,9
TMV004	69,5	Lenti	392,0	1777,2	51,7	183,62	2220,9
TMV026	70,0	Szeged	283,3	87,4	0,0	-	370,7
TMV030	70,0	Ásotthalom	0,0	1768,0	363,6	1,31	2131,6
TMV032	70,0	Vétegyháza	4604,0	663,5	0,0	-	5267,5
TMV008	70,0	Hajdúszoboszló	17500,0	12152,6	489,6	77,95	30142,2
TMV019	72,0	Nagybánhegyes	23500,0	15579,5	516,8	75,56	39596,3
TMV042	73,5	Hódmezőv.	2630,0	2079,0	18,6	30,02	4727,6
TMV021	76,0	Deszk	8340,0	7784,2	307,6	27,09	16431,8
TMV041	76,0	Makó	4996,0	3388,8	525,6	3,00	8910,4
TMV014	77,0	Csengele	68,4	363,0	80,7	5,95	512,1
TMV016	79,0	Öcsöd	7300,0	4773,2	393,6	16,17	12466,8
TMV033	80,0	Tótkomlós 3-105	6024,0	910,0	646,6	4,62	7580,6
TMV037	82,0	Szarvas	2070,0	118,2	80,4	-	2268,6
TMV024	82,0	Domaszék 5-159	12,9	8,5	0,0	-	21,4
TMV025	82,0	Domaszék 5-43	18,1	511,9	73,2	0,00	603,2
TMV029	84,0	Szeged, 5-209	3674,0	2953,4	220,2	46,46	6847,6
TMV028	84,5	Szeged 5-94	133,2	7,6	1,5	-	142,3
TMV039	91,0	Gyula	1962,0	310,0	85,0	-	2357,0
TMV040	95,0	Orosháza	5334,0	2944,0	396,0	5,91	8674,0
TMV036	96,5	Szarvas 3-263	6062,0	1746,0	23,2	17,43	7831,2
TMV023	99,0	Zalakaros	21700,0	7653,8	377,7	-	29731,5

10. táblázat. PAH vegyületcsoportok mennyisége (µg/l), és a fenantrén/antracén aránya (f/a) a hévizekben.

Eredeti jelölés	Víz hőm.	mintavétel helye	fenol	F1	F2	F3	összes fenol
TMV027	38,0	Szeged	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV020	44,0	Sarkad	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV015	46,2	Kiskunhalas	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV007	48,0	Hajdúszoboszló	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV012	50,0	Eger	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV009	56,0	Berekfürdő	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV034	56,0	Algyő 5-261	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV022	58,0	Zalaegerszeg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV038	59,0	Gyula	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV011	61,5	Füzesgyarmat	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV017	62,0	Szolnok	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV031	63,0	Szolnok, 15-93	0,0	0,0	14,8	3,7	21,7
TMV005	65,0	Babócsa	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV035	66,0	Algyő 5-262	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV010	66,0	Földes K-29	0,0	8,0	4,9	0,0	12,9
TMV013	68,0	Egerszalók	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMV004	69,5	Lenti	0,0	0,0	50,2	12,2	62,4
TMV026	70,0	Szeged	79,5	11,9	11,2	0,0	102,6
TMV030	70,0	Ásotthalom	325,8	222,3	111,0	52,8	711,9
TMV032	70,0	Vétegyháza	1138,4	1666,2	352,6	71,4	3232,4
TMV008	70,0	Hajdúszoboszló	0,0	10,6	63,6	12,7	86,9
TMV019	72,0	Nagybánhegyes	27,5	365,8	336,0	62,0	898,5
TMV042	73,5	Hódmezőv.	11,0	0,0	0,0	0,0	11,0
TMV021	76,0	Deszk	1626,3	2063,9	871,2	208,1	4906,0
TMV041	76,0	Makó	0,0	0,0	22,3	4,3	26,6
TMV014	77,0	Csengele	0,0	38,5	0,0	0,0	38,5
TMV016	79,0	Öcsöd	1069,9	915,4	150,7	28,3	2176,3
TMV033	80,0	Tótkomlós 3-105	1210,8	1293,3	370,5	116,9	2997,1
TMV037	82,0	Szarvas	2453,7	2345,5	932,7	231,3	5991,2
TMV024	82,0	Domaszék 5-159	1218,4	1725,7	689,7	175,4	3900,5
TMV025	82,0	Domaszék 5-43	343,3	508,2	185,4	25,8	1102,9
TMV029	84,0	Szeged, 5-209	0,0	109,9	696,0	181,3	1105,8
TMV028	84,5	Szeged 5-94	1538,0	805,2	770,3	197,4	3420,5
TMV039	91,0	Gyula	0,0	370,6	850,0	306,7	1570,5
TMV040	95,0	Orosháza	1267,5	1283,1	397,8	119,6	3074,5
TMV036	96,5	Szarvas 3-263	2039,1	2841,6	601,8	124,3	5611,2
TMV023	99,0	Zalakaros	235,7	58,8	0,0	0,0	294,5

11. táblázat. Fenol vegyületcsoportok mennyisége (µg/l) a hévizekben.

Minta (azonosító)	Terület	T (°C)	Mélység (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ _{VSMOW})	δD (‰ _{VSMOW})	pH	TOC (mg/l)	I ⁻ (mg/l)
Szeged (27)	MH	38	585	-12,9	-93	8,17	2,4	0,014
Sarkad (20)	Bm	44	1360	-11,0	-78	7,82	25	0,08
Kiskunhalas (15)	MH	46,2	779	-9,5	-78	8,24	13,9	3,3
Hajdúszob, (7)	Hsz	48	610,75	-7,4	-59	8,5	39	2,2
Eger (12)	E	50	823	-10,5	-73	7,06	0,7	0,019
Karcag (9)	Já	56	907	-8,1	-72	8,17	17,7	2,6
Algyő (34)	MH	56	1148	-11,8	-96	8	5,2	0,14
Zalaeg, (22)	Z	58	1703	-12,4	-86	6,95	1,5	0,4
Gyula (38)	Bm	59	1520,5	-10,2	-82	7,54	33	0,38
Füzesgy, (11)	Bm	61,5	924,5	-8,8	-74	8,33	11,7	1,2
Szolnok (17)	Já	62	1071,25	-8,3	-71	8,76	26	3,4
Szolnok (31)	Já	63	1048,45	-8,2	-66	7,3	29	3,2
Babócsa (5)	Dm	65	1065	-9,4	-76	7,99	13,5	0,24
Algyő (35)	MH	66	1416,5	-12,2	-95	8,03	5,3	0,16
Földes (10)	Hsz	66	1117	-0,9	-31	7,78	13,5	8,7
Egerszalók (13)	E	68	411,5	-10,8	-84	6,79	0,5	0,03
Lenti (4)	MH	69,5	1340,9	-12,0	-95	6,92	5	0
Szeged (26)	MH	70	1431	-12,4	-89	7,94	8,2	0,098
Ásotthalom (30)	MH	70	1085	-5,6	-53	7,57	122	7,8
Végegyháza (32)	Ph	70	967,5	-7,2	-73	7,44	118	2
Hajdúszob, (8)	Hsz	70	1050	-3,4	-41	8,06	21	8,5
Nagybáhn, (19)	Ph	72	1126,5	-6,3	-59	8,22	47	2,6
Hódmezőv, (42)	MH	73,5	1915,5	-12,0	-93	7,76	12,2	0,071
Deszk (21)	MH	76	1668,5	-11,1	-95	7,85	106	0,1
Makó (41)	MH	76	1653	-11,9	-91	7,81	60	0,15
Csengele (14)	MH	77	1570,5	-11,5	-87	8,03	4,5	0,1
Öcsöd (16)	Bm	79	1502,25	-12,0	-96	7,71	16,7	0,04
Tótkomlós (33)	Ph	80	1243,5	-5,9	-48	8,13	360	2,4
Szarvas (37)	Bm	82	1774	-5,9	-75	8,24	630	3,8
Domaszék (24)	MH	82	1642,5	-9,2	-82	8,47	450	3
Szeged (25)	MH	82	1688,5	-12,8	-87	7,97	31	0,098
Szeged (29)	MH	84	1606,5	-12,3	-95	8,47	89	0,098
Szeged (28)	MH	84,5	1654	-12,3	-93	8,4	112	0,14
Gyula (39)	Bm	91	2181	-5,1	-69	8,14	750	2,8
Orosháza (40)	Ph	95	1547	-4,4	-71	8,14	800	4,8
Szarvas (36)	Bm	96,5	1658,5	-10,7	-91	7,92	2,72	0,7
Zalakaros (23)	Z	99	2263,5	1,0	-45	7,13	9,1	6,1

12. táblázat. A vizsgált hévizek fontos paraméterei a növekvő hőmérséklet szerint sorba rendezve. A hőmérséklet kifolyási hőmérsékletet jelent, a mélység pedig a szűrőközep mélységét. Területek: Bm: Békési-medence, Dm: Dráva-medence, E: Eger, Hsz: Hajdúszoboszló, Já: Jászság, MH: Makó-Hódmezővásárhelyi –árok, Ph: Pusztaföldvári-hát, Z: Zalai-medence.

Minta (azonosító)	Terület	T (°C)	Mélység (m)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
Szeged (27)	MH	38	585	165	0,91	4,76	1,99	318	2,8	0,67
Sarkad (20)	Bm	44	1360	574	4,4	11,9	4,21	1543	20,1	2,81
Kiskunhalas (15)	MH	46,2	779	606	2,49	5,12	3,36	1458	116	2,25
Hajdúszob, (7)	Hsz	48	610,75	564	2,37	3,96	1,34	1146	155	2,13
Eger (12)	E	50	823	27,1	4,38	131	18,1	462	27,3	43
Karcag (9)	Já	56	907	850	6,21	16,6	4,95	1476	461	1,67
Algyő (34)	MH	56	1148	318	2,06	3,96	1,53	573	57,6	1,26
Zalaeg, (22)	Z	58	1703	103	10,1	82,1	20,3	404	112	35,7
Gyula (38)	Bm	59	1520,5	597	5,79	11,8	3,42	1238	98	4,34
Füzesgy, (11)	Bm	61,5	924,5	487	3,24	5,16	1,32	1048	90,7	1,54
Szolnok (17)	Já	62	1071,25	3020	38	8,6	2,84	5203	1009	2,9
Szolnok (31)	Já	63	1048,45	2500	119	51	15,4	5935	716	4,7
Babócsa (5)	Dm	65	1065	465	4,48	5,07	1,9	1244	15,7	2,45
Algyő (35)	MH	66	1416,5	386	3,2	3,37	0,88	793	61,3	1,68
Földes (10)	Hsz	66	1117	4380	28,2	180	57,8	361	7046	2,35
Egerszalók (13)	E	68	411,5	58	9,21	151	22,2	398	26,9	66,7
Lenti (4)	MH	69,5	1340,9	362	4,85	4,31	0,82	1007	4,1	2,17
Szeged (26)	MH	70	1431	553	4,44	4,29	0,98	1397	54,3	2,74
Ásotthalom (30)	MH	70	1085	2380	44	24,4	6,8	4166	1268	32,1
Végegyháza (32)	Ph	70	967,5	920	9,34	4,73	1,76	1983	188	20,2
Hajdúszob, (8)	Hsz	70	1050	1300	9,11	8,26	2,7	1175	988	3,67
Nagybánh, (19)	Ph	72	1126,5	954	5,87	4,73	2,11	1922	232	26,5
Hódmezőv, (42)	MH	73,5	1915,5	576	6,12	4,16	1,02	1525	39,9	3,81
Deszk (21)	MH	76	1668,5	1150	10,9	4,82	1,35	2934	55,5	16,9
Makó (41)	MH	76	1653	614	6,53	4,53	1,27	1495	59,6	4,22
Csengele (14)	MH	77	1570,5	281	4,56	4,56	0,37	689	56,6	2,29
Öcsöd (16)	Bm	79	1502,25	413	8,02	4,55	0,61	1122		4,95
Tótkomlós (33)	Ph	80	1243,5	1040	8,41	2,92	1,45	2019	230	32,4
Szarvas (37)	Bm	82	1774	1490	25,5	11,2	1,8	3007	386	40,2
Domaszék (24)	MH	82	1642,5	1310	19	10,8	2,43	2604	375	17,9
Szeged (25)	MH	82	1688,5	795	7,95	4,36	0,96	2044	43	5,74
Szeged (29)	MH	84	1606,5	950	12	5,2	1,57	2299	14,1	5,32
Szeged (28)	MH	84,5	1654	928	11,2	5,4	1,4	2079	18,3	5,11
Gyula (39)	Bm	91	2181	1580	21	4,5	1,75	2483	200	42,6
Orosháza (40)	Ph	95	1547	1650	22,4	8,3	2,19	3276	595	44,9
Szarvas (36)	Bm	96,5	1658,5	990	14,1	5,58	1,42	2397	86,9	36,9
Zalakaros (23)	Z	99	2263,5	2980	46,9	122	25,7	2074	3773	29,1

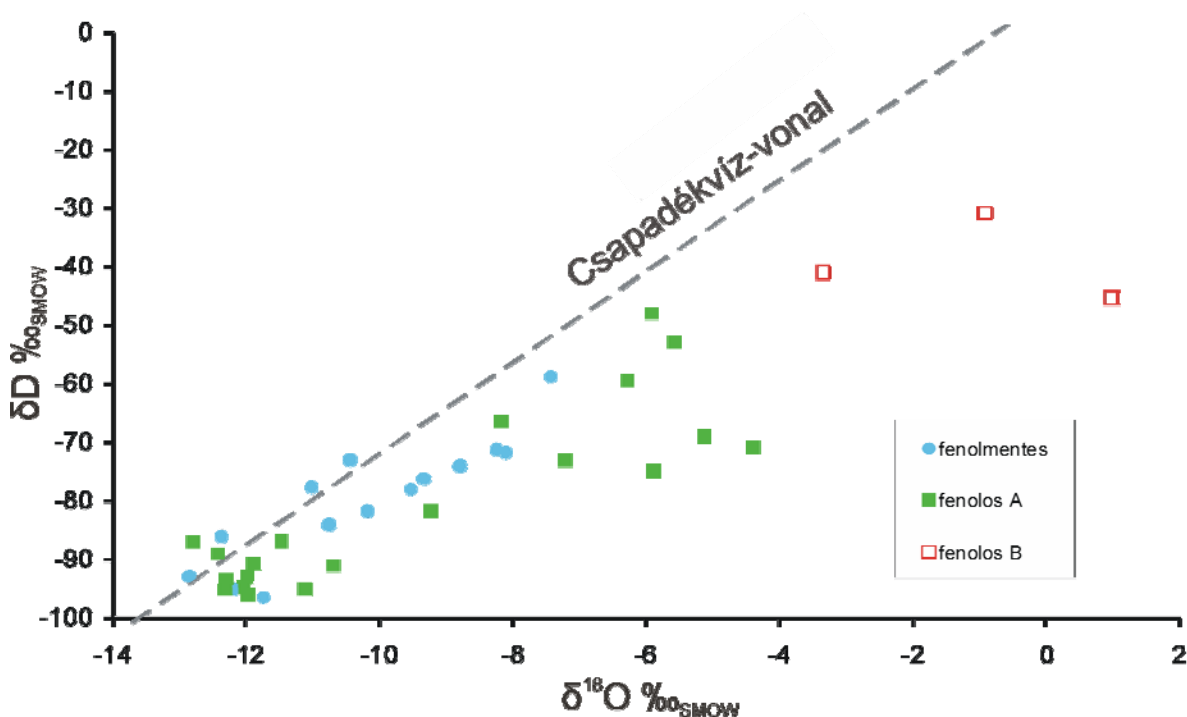
13. táblázat. A vizsgált hévizek főionos összetétele a növekvő hőmérséklet szerint sorba rendezve. A hőmérséklet kifolyási hőmérsékletet jelent, a mélység pedig a szűrőközep mélységét. Területek: Bm: Békési-medence, Dm: Dráva-medence, E: Eger, Hsz: Hajdúszoboszló, Já: Jászság, MH: Makó-Hódmezővásárhelyi –árok, Ph: Pusztaföldvári-hát, Z: Zalai-medence.

4.2.1 A hévizek szervesetlen kémiai paramétere

A hévizek stabilizotópos összetétele látható a 8. ábrán. Az ábrázolt csapadékvíz-vonal (illetve a holocén és pleisztocén rétegvíz-vonal) egyenlete:

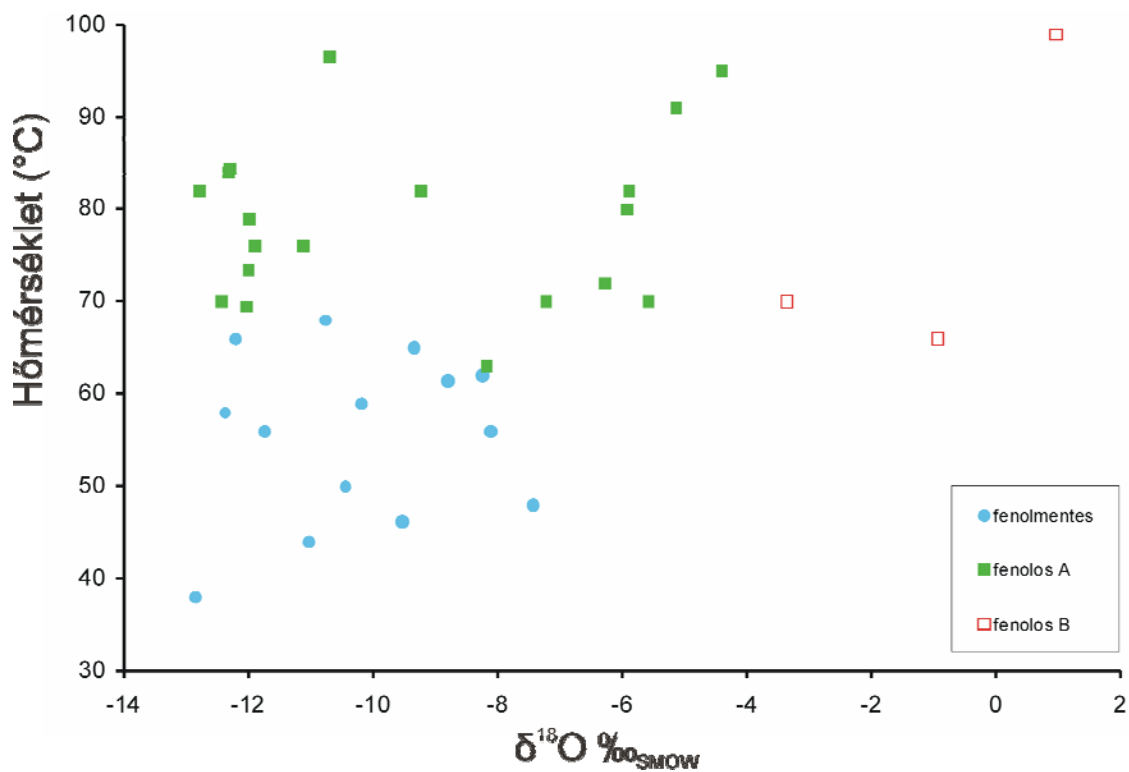
$$\delta D = 7,8 \cdot \delta^{18}O + 6$$

Deák (1995) szerint.



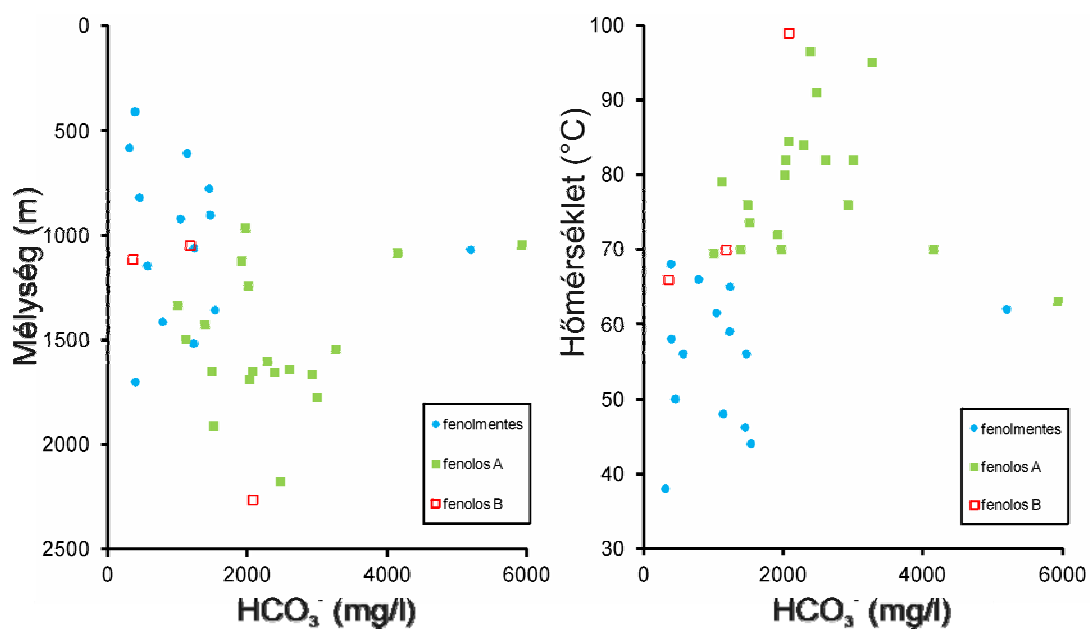
8. ábra. A hévizek stabilizotópos összetétele

A fenolos és fenolt nem tartalmazó vizek nem különülnek el egymástól élesen. Figyelemre méltó azonban, hogy a tengervízhez közelebb elhelyezkedő minták ($\delta^{18}O > -7,5\text{‰}$) mind az érettebb csoportba tartoznak. Ezek a vizek mind elérik vagy megközelítik a szerves anyagból való aromás képződés alsó hőmérsékleti határának tekintett $\sim 70^\circ\text{C}$ kifolyó vízhőmérsékletet (9. ábra). A fenolos B csoportba tartoznak az izotóposan legnehezebb vizek.



9. ábra. Az öt hévízcsoporthőmérséklete és oxigénizotópos összetétele

A 10. ábrán Vető et al. (2004b) eredményeihez hasonló eloszlást láthatunk a HCO_3^- - és a $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ koncentrációk tekintetében, kiegészítve a vizek fenoltartalom szerinti csoportosításával.

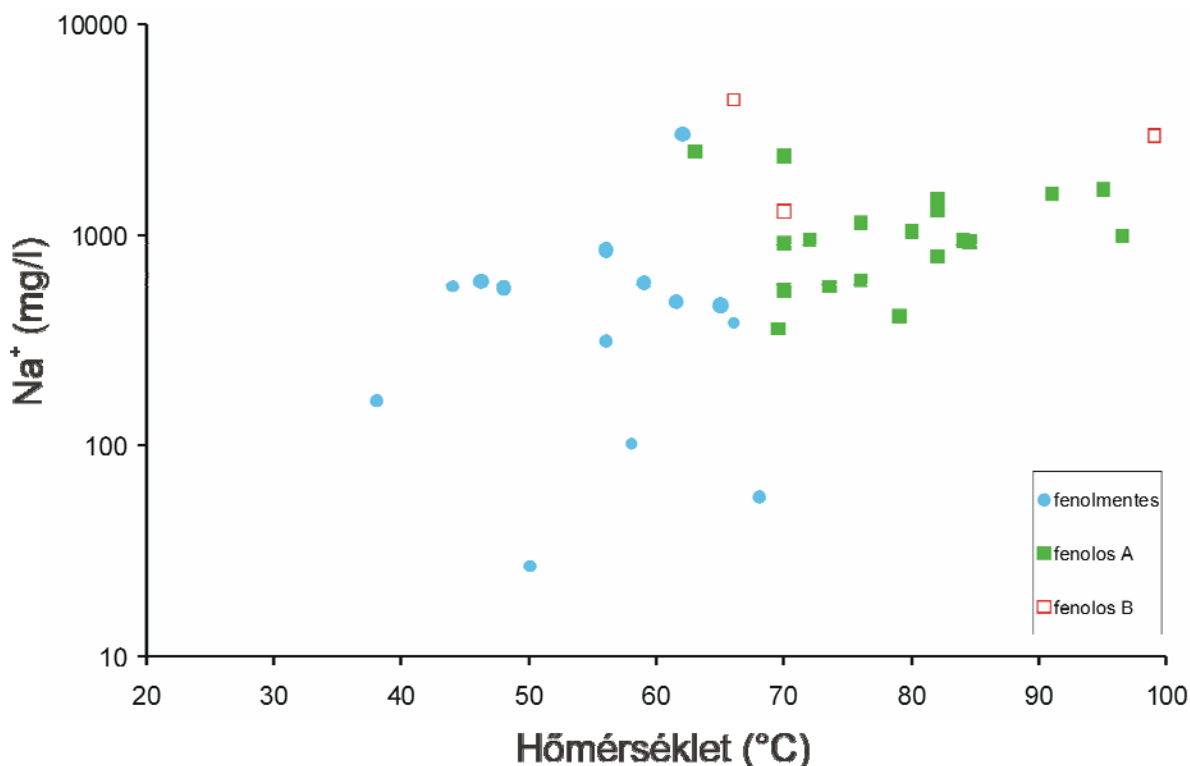


10. ábra. HCO_3^- -tartalom változása a mélység és a hőmérséklet függvényében.

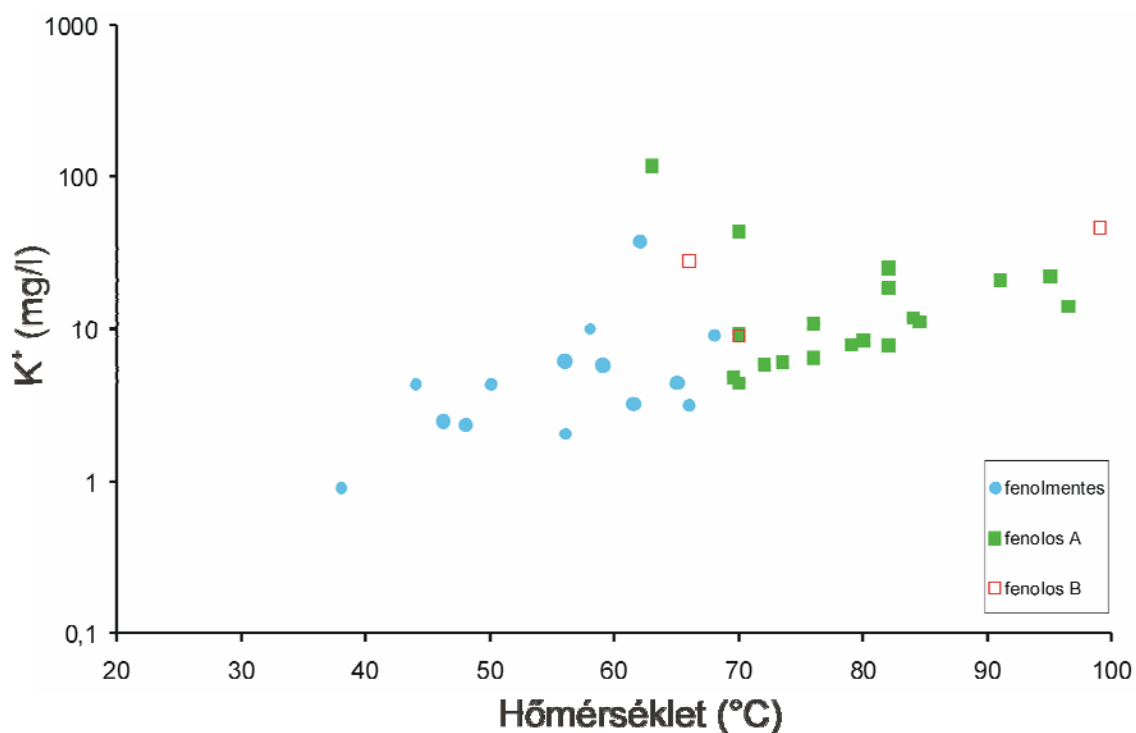
Bár a hidrogén-karbonát mennyisége nem szigorúan függ össze a mélységgel, valamint nem ismerjük a vizek előéletét sem (azaz helyzetüket az áramlási útjuk során), de a 10. ábrán egyértelműen látható, hogy a mélyebbről származó vizek nagyobb arányban tartalmaznak sok oldott karbonátot.

A ~1500 mg/l-től nagyobb mennyiségű oldott hidrogén-karbonátot – egyetlen kivétellel – csak a fenol tartalmú vizek tartalmaznak. Ez azt mutatja, hogy oldott karbonát mennyiségét jelentősen befolyásolja az érett szerves anyag jelenléte, azáltal, hogy a szerves anyag bomlásából származó CO₂ bekerül a felszín alatti vízbe, és fokozza a kőzetekben (akár cementáló anyagként) előforduló karbonát oldódását. Emellett a szerves anyagok bomlása együtt jár az aromás szénhidrogének, és szénhidrogén gázok (Vető et al., 1994; Fekete et al., 2009, 2010) keletkezésével.

A keletkező széndioxid a földpátok és csillámok bomlását is elősegíti. Ha megvizsgáljuk a nátrium és kálium koncentrációkat (11. és 12. ábra), látható, hogy a fenolos mintákban ezek általában nagyobbak, mint a bomlott szerves anyagot nem tartalmazó hévizekben. Emellett azonban a kalciumion koncentráció nem mutat összefüggést (növekedést) a szervesanyag-éréssel, így az előbb felsorolt ionok kationcseréből, illetve agyagásványok átalakulásából is származhatnak. Ez azt jelenti, hogy a karbonátok oldódásával a vízbe került kalcium agyagásványokon egy vegyértékű ionokra cserélődött.

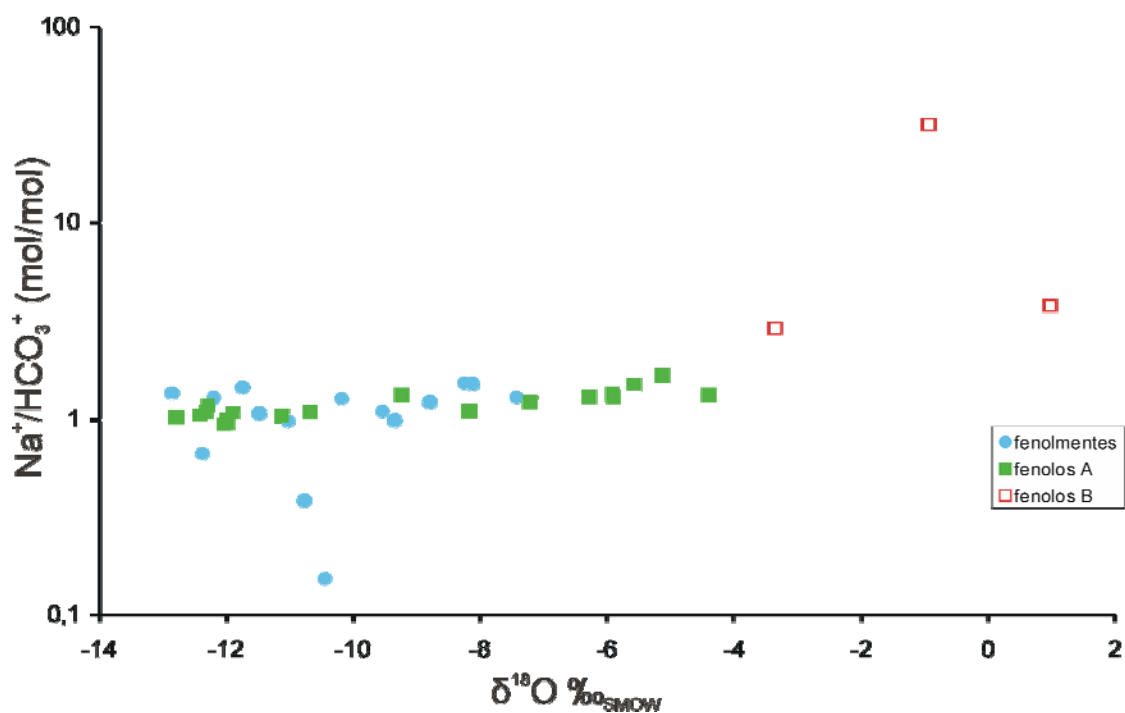


11. ábra. Nátriumion koncentrációk (mg/l) a hőmérséklet függvényében.

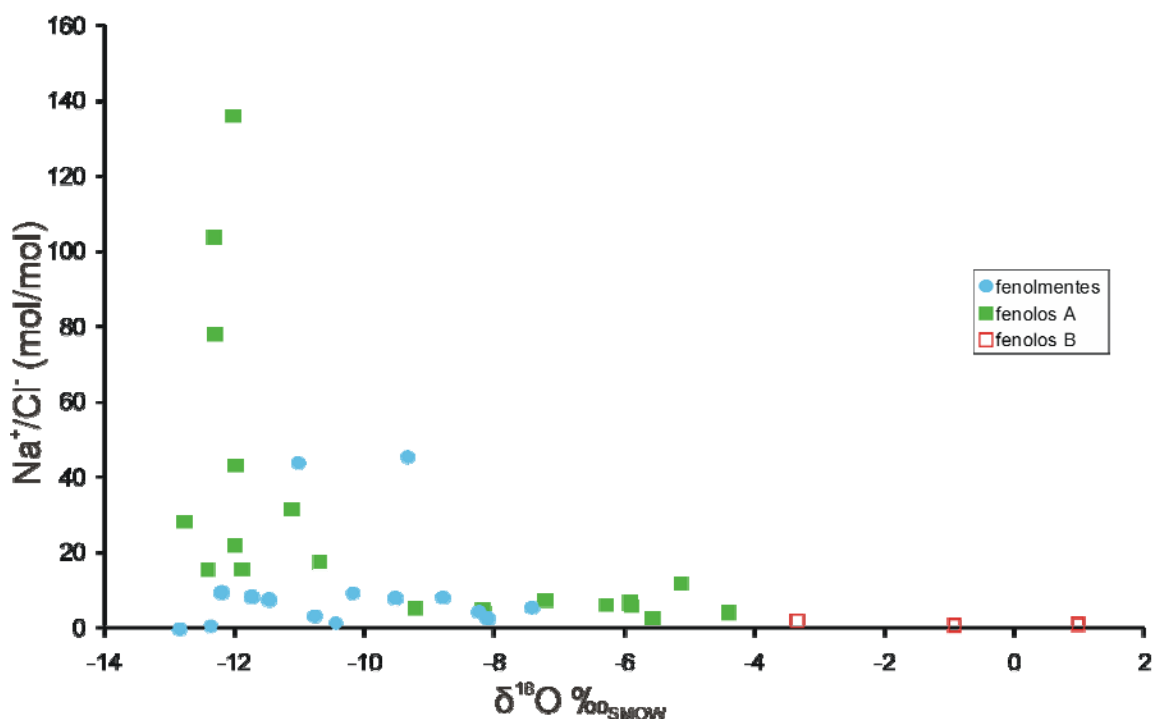


12. ábra. Káliumion koncentrációk (mg/l) a hőmérséklet függvényében.

A nátrium és klorid, illetve nátrium és hidrogén-karbonát moláris arányait megvizsgálva látható, hogy a $\delta^{18}\text{O}$ növekedésével a $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ arány kissé növekszik (13. ábra), a Na^+/Cl^- arány egyértelműen csökken (14. ábra).



13. ábra. Nátrium és hidrogén-karbonátió moláris aránya az oxigénizotópos összetétel függvényében.



14. ábra. Nátrium és kloridion moláris aránya az oxigénizotópos összetétel függvényében.

A 3 darab, jóval 1 alatti $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ aránnyal rendelkező minta esetében a Ca^{2+} -tartalom kiemelkedő, valamint a vízáadó réteg is karbonátos kőzetben van. Ezek a minták meleg karsztvizek, amikre nem hatott erős kőzet-víz kölcsönhatás, esetükben nem volt lehetőség nagymértékű földpát vagy csillám átalakulásból vagy bomlásból származó ioncserére vagy dúsulásra. A magyarországi karsztvizek általában nem tartalmaznak érett szerves anyagot (pl. Kárpáti, 1999), és a TOC értékeik is kicsik.

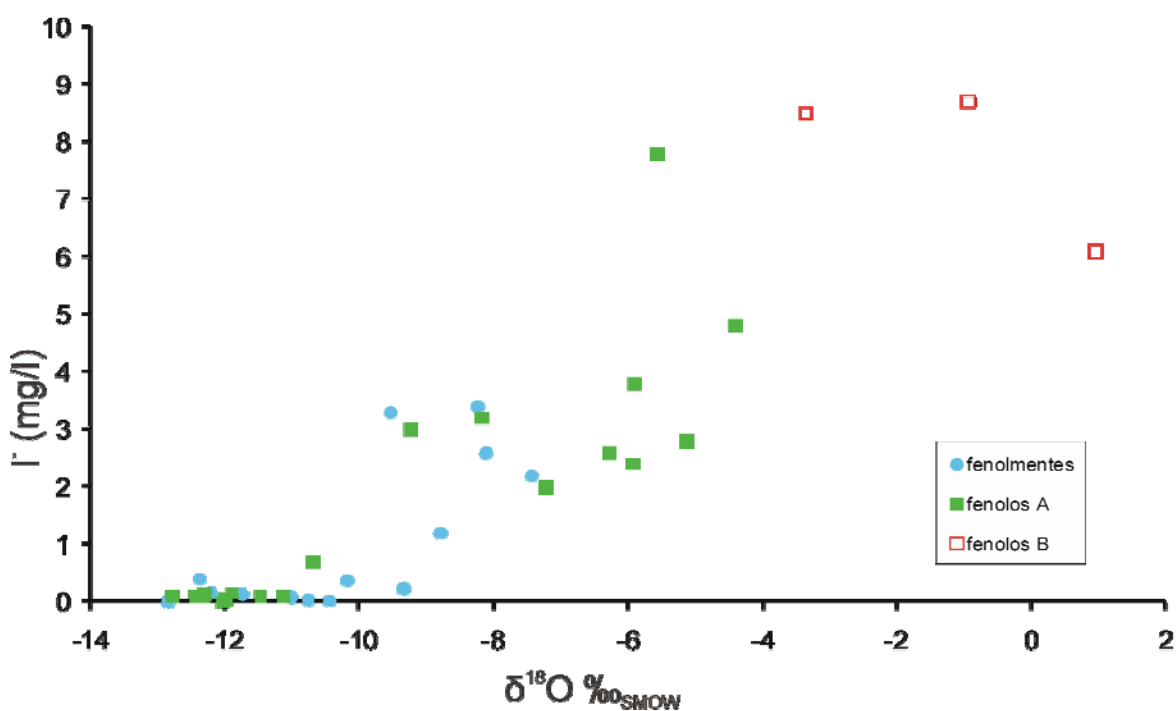
Látható, hogy az egyre kevésbé negatív $\delta^{18}\text{O}$ értékkel jellemezhető vizek egyre közelebb kerülnek a tengervíz 1-hez közeli Na/Cl moláris arányához. Bár a kloridtartalom nem lineárisan növekszik a $\delta^{18}\text{O}$ növekedésének függvényében, a 200 mg/l feletti Cl^- -tartalom -9,2 $\delta^{18}\text{O}$ érték felett fordul elő, illetve csak a két, 0-hoz közeli $\delta^{18}\text{O}$ értékhez tartozik kimagaslóan nagy klorid koncentráció. Ez azt mutatja, hogy a meteorikus vizek tartalmazhatnak a kiédesedő tengervízből visszamaradt pórúsvíz komponenst.

A másik lehetőség, hogy a korábban beszivárgott, meteorikus eredetű vizek olyan tengeri üledékekkel lépnek kölcsönhatásba, ami a nátrium-klorid tartalmat szolgáltatja, ebben az esetben azonban feltételeznünk kell az üledékek és a víz között lejátszódó oxigén izotóp cserét.

Mindkét lehetőség összhangban van Tóth és Almási (2001) megállapításával arról, hogy a Pannon-medencében a felszínhez közelebb elhelyezkedő, gravitáció által vezérelt áramlási rendszer és az ez alatt kimutatható túlnyomásos, felfelé áramló rendszer között a kétféle eredetű víz keveredése valószínűsíthető.

A vizek jodidion-tartalma általánosan a szerves anyagok eredetével mutat összefüggést, mivel jódot a tengeri élőlények halmoznak fel nagy koncentrációban (White 1965, Collins, 1975, Hem, 1985). A fenolos és fenolmentes csoport tagjaira egyaránt jellemző lehet a nagy jodidtartalom, a szerves anyag bomlásától függetlenül. Ez a jódtartalmat szolgáltató tengeri élőlények korai, kis hőmérsékleten történő lebomlását mutatja.

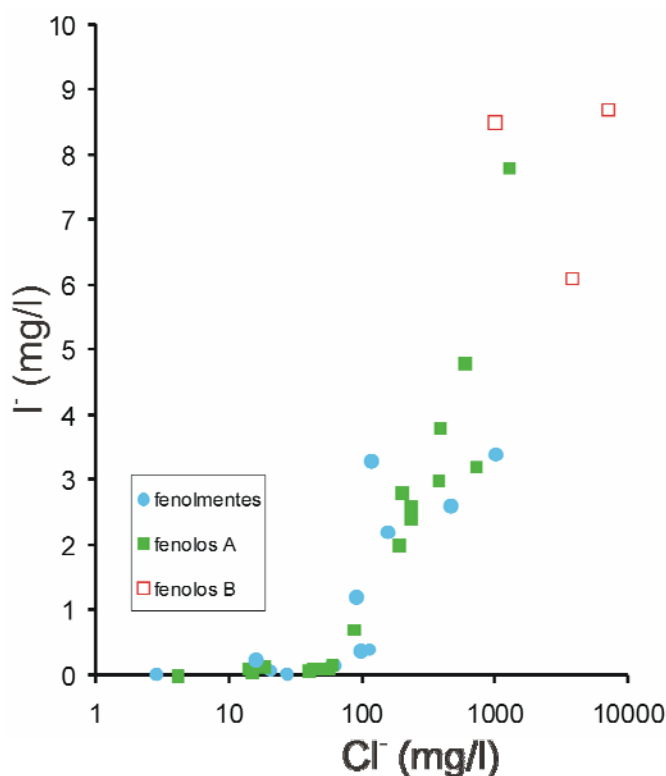
Mivel a jodidtartalom a növekvő $\delta^{18}\text{O}$ értékkel növekszik (15. ábra), feltételezhető, hogy az izotóposan kevésbé negatív vizek szerves anyaga nagyobb arányban származik tengeri környezetből, illetve egykori tengeri üledékekből. Meg kell jegyezni, hogy Fuge és Johnson (1986) alapján a kiédesedő Pannon-tóban a sótartalommal a jód koncentráció is csökkent, a jódot nagy mennyiségben megkötő tengeri növényeket vagy algákat édesvízi és szárazföldi növények váltották fel. Ez egybevág Vető et al. (1997) ide vonatkozó megállapításaival.



15. ábra. Jodid és az oxigén izotópos összetétel kapcsolata.

Figyelemre méltó a jodid-koncentráció növekedése a növekvő kloridtartalommal (16. ábra). A víz eredetére így sem kapunk választ, de az bizonyos, hogy a mély, meleg vizekhez

hozzákeveredhet az egykori tengeri szerves anyagot tartalmazó üledékekkel kölcsönhatásba került pórusvize, ami az üledékekkel együtt lerakódott és a pórusokba bezáródott víz vagy idős, meteorikus víz is lehet, ami O izotópcserén esett át. Ez a reakció a nagy hőmérsékletek és a geológiai idő miatt lejátszódhatott. Ezzel együtt Vető et al. (2004b) a (0-hoz közeli $\delta^{18}\text{O}$ értékkel jellemezhető) nagy klorid tartalmú vizeket részben az egykori Pannon-tó pórusokba záródott vízének tekinti.



16. ábra. Jodid koncentrációk a klorid koncentrációk függvényében.

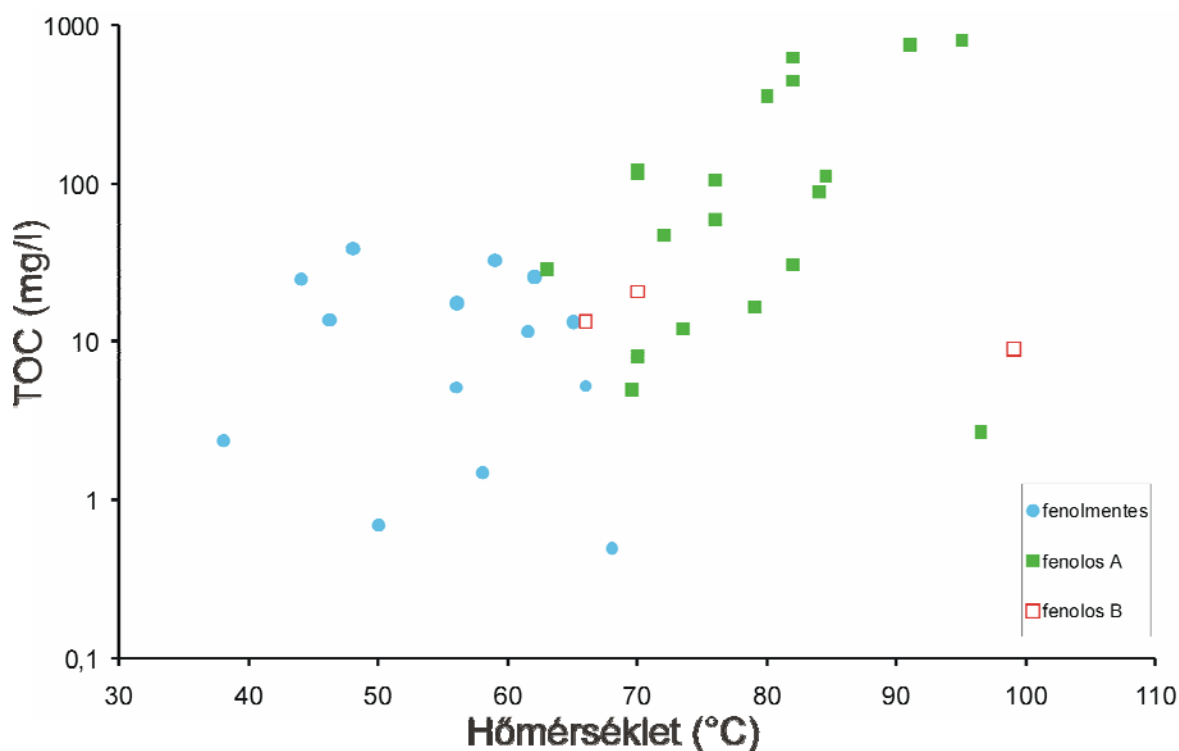
Mindenesetre megállapítható, hogy a jelen tanulmányban vizsgált minták esetében a szerves anyag érése és az aromás vegyületek keletkezése csak a küszöbhőmérséklet elérésétől függ, nincs összefüggésben a I^- -tartalommal, tehát független a kiindulási szerves anyag tengeri vagy szárazföldi eredetétől.

4.2.2 Szerves vegyületek a hévizekben

A hévizekben oldott szerves anyag eredete többféle lehet. Elsőként, a csapadék beszivárgása után, a talajból származó, vízben jól oldódó szerves anyagok (humín anyagok) kerülnek bele a vizekbe, később az üledékek diszperz szerves anyagával, illetve a lokális szerves anyag felhalmozódásokkal (például lignit csíkok, vagy akár kőolajtelepek) találkozhatnak a vándorló felszín alatti vizek, és így az oldott szerves széntartalom eredete és jellege igen változatos lehet.

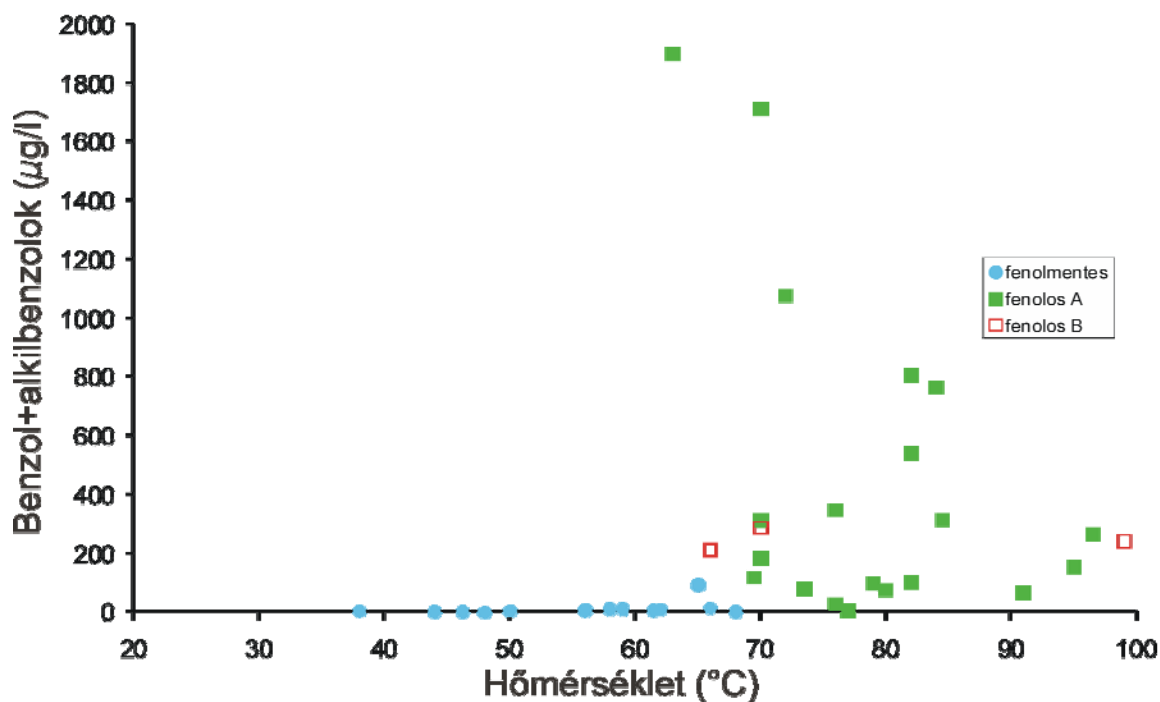
Az illékony szerves anyag megjelenése a hévizekben hőmérsékleti küszöbhez kötött, ami alátámasztja a korábbi elképzeléseket az aromás vegyületek megjelenéséről. A hőmérsékleteket feltüntető ábrákon (előző, 4.2.1 fejezet) jól látható a fenolok megjelenése a ~70°C-os hőmérsékleti küszöbérték felett. Meg kell említeni, hogy kifolyási hőmérséklet értékekről van szó; a kutak talphőmérséklete ettől 15–30°C-kal nagyobb lehet.

Ha megvizsgáljuk a teljes oldott szerves széntartalmat, akkor látható, hogy mindkét csoportban találunk kisebb és nagyobb TOC tartalmakat (17. ábra). A fenolok megjelenését azonban csak a hőmérséklet határozza meg, a hasonló TOC tartalmú minták közül csak azokban jelenik meg fenol, amelyek hőmérséklete a korábban megállapított küszöbértéket meghaladja.

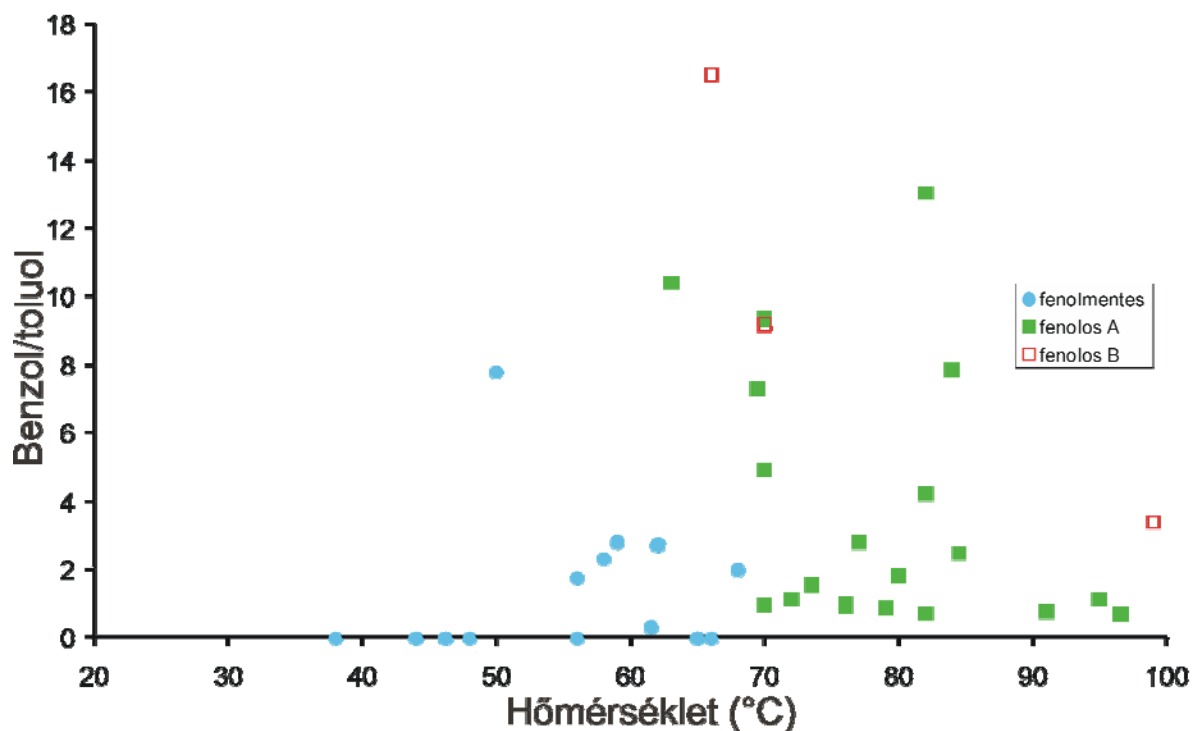


17. ábra. Hőmérséklet és TOC összefüggése.

A korábbi megfigyelésekkel ellentétben (pl. Kárpáti et al., 1999; Sajgó et al., 2007b) az értekezés keretében vizsgált mintapopulációban az aromás vegyületek koncentrációi nem mutatnak szoros összefüggést a hőmérséklettel.



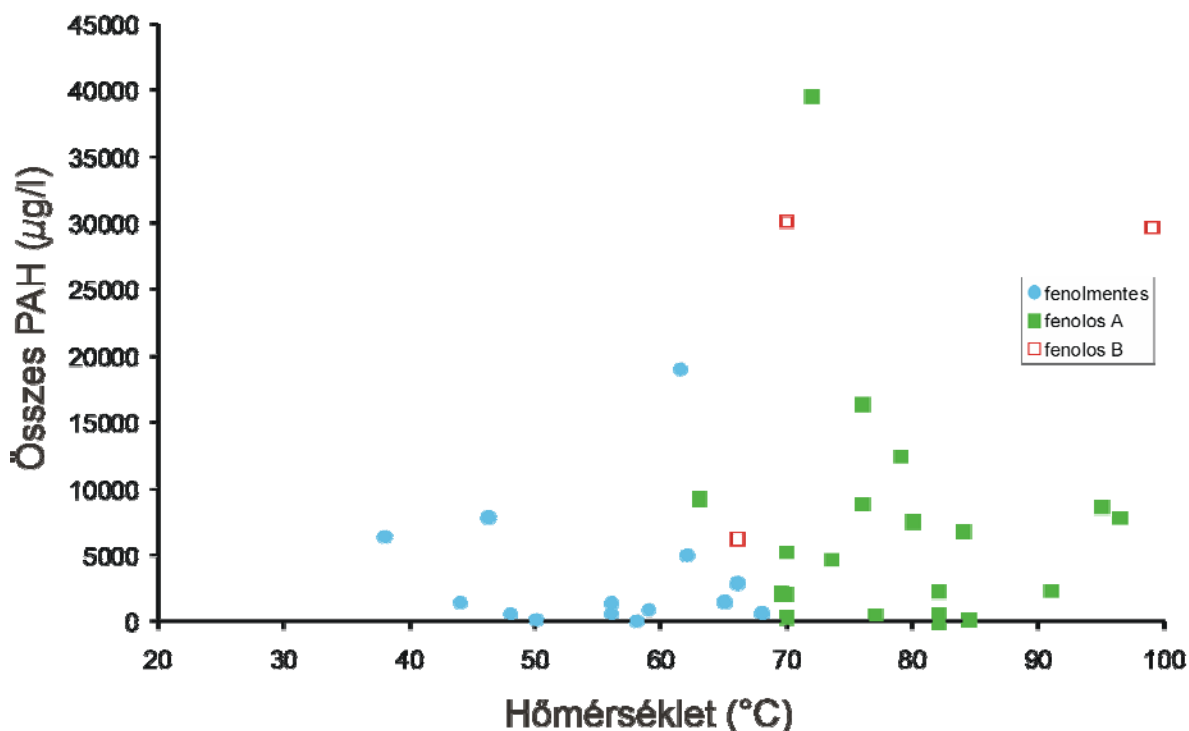
18. ábra. Benzol és alkilbenzolok együttes koncentrációja (µg/l).



19. ábra. B/t (benzol/toluol) aránya a hőmérséklet függvényében.

A benzol, és a vizsgált alkilbenzol csoportok (toluol, C2, C3, C4) egyaránt jóval nagyobb koncentrációkban figyelhetők meg a fenolos vizekben (18. ábra). A b/t (19. ábra) általában a fenolos csoportban nagyobb, a bt/a és b/a értékek nem nagyon különböznek a két csoportban (9. táblázat).

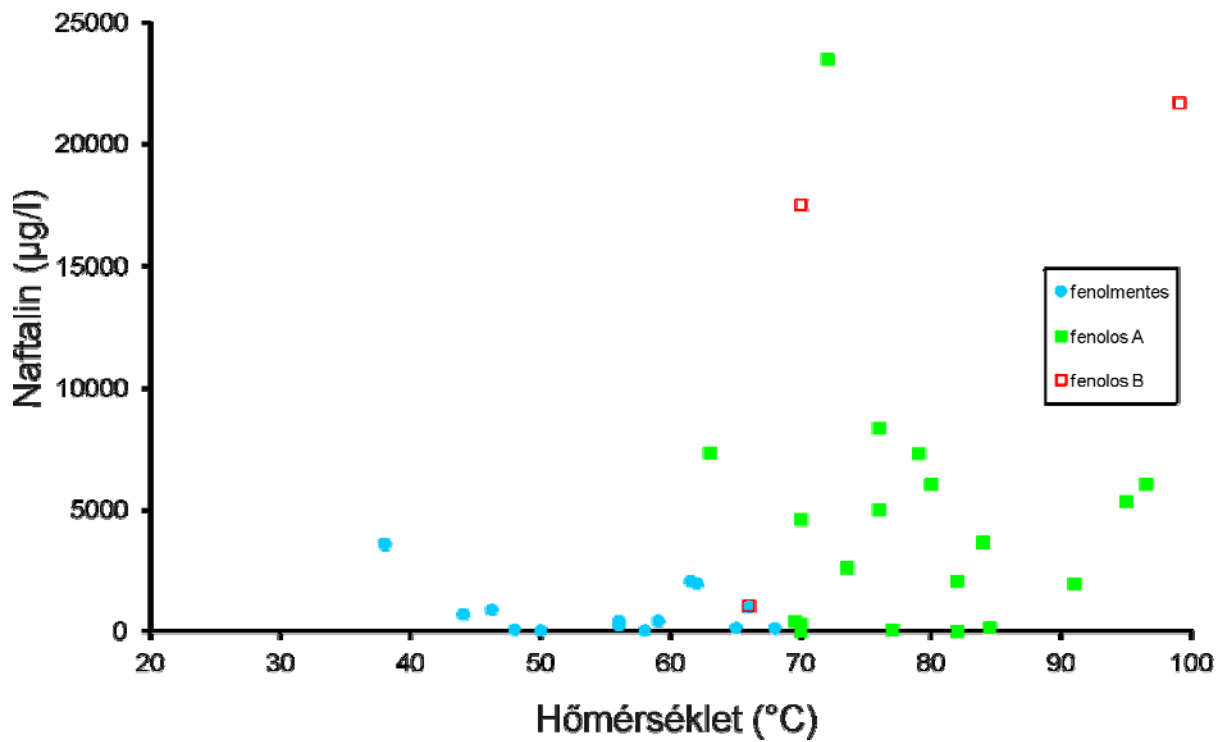
A PAH-ok nem sokkal jellemzőbbek a fenolos vizekre (20. ábra), a koncentrációk csak kissé magasabbak. Ugyanezt tapasztaljuk, ha a gyűrűk száma szerinti csoportokat tekintjük (10. táblázat).



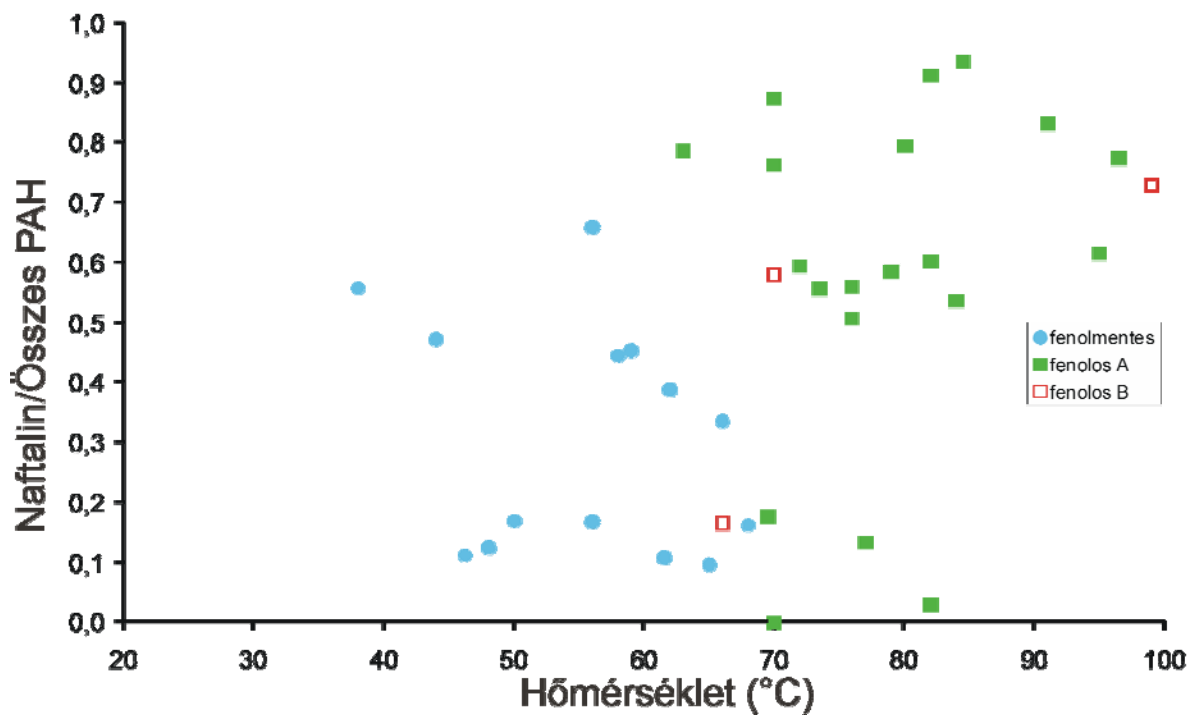
20. ábra. Az összes PAH koncentrációja (µg/l).

A naftalin koncentrációja (21. ábra) és a naftalin aránya az összes PAH-hoz képest (22. ábra) kissé magasabb a fenolos vizekben. A kísérletekben és a szentes környéki hévizek egy részében (Sajgó et al., 2005) jó hőmérsékletmutatónak bizonyult fenantrén/antracén arány a hévizekben nem mutat hőmérsékletfüggést, sem különösebb eltérést a fenolos és fenolmentes vizekben (23. ábra).

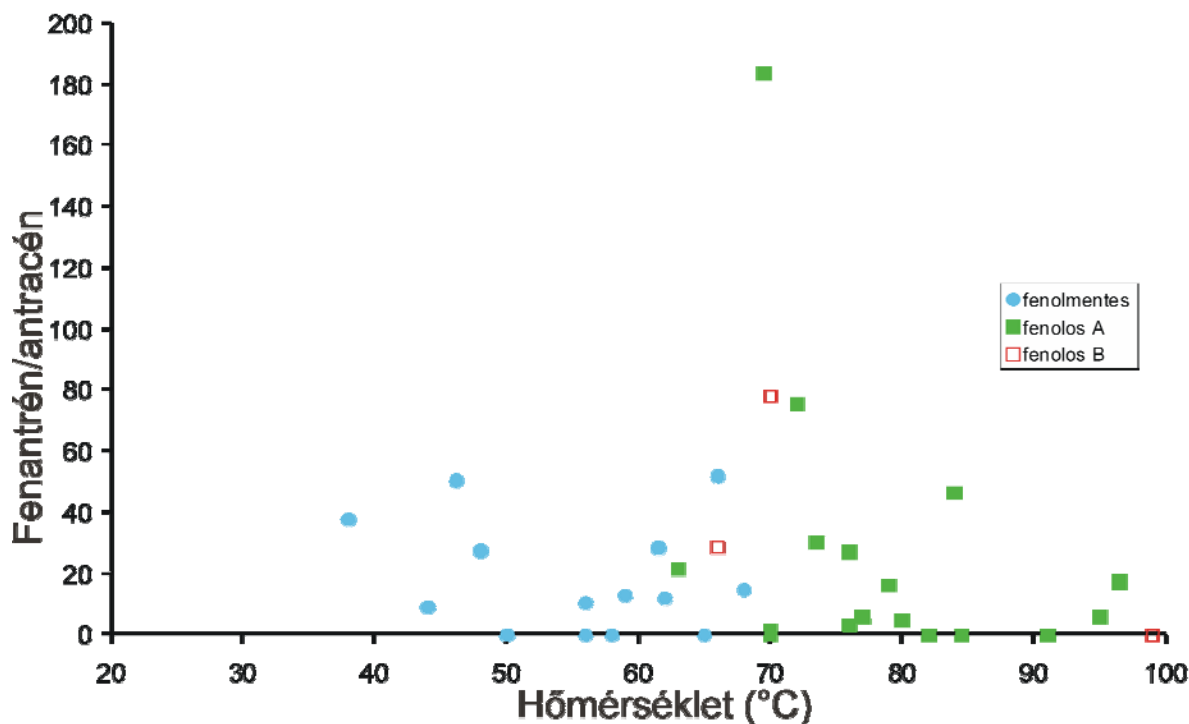
A fenolokon belül a különféle alkilfenolok koncentrációi és ezek arányai sem hőmérsékletfüggők (11. táblázat).



21. ábra. Naftalin koncentrációk (µg/l)



22. ábra. Naftalin/összes PAH a hőmérséklet függvényében.



23. ábra. Fenanttrén/antracén arány a hőmérséklet függvényében.

Míg például Kárpáti (1999) egyértelmű összefüggést talált a hőmérséklet és a különféle oldott aromás vegyületek dominanciája között (növekvő hőmérséklettel: heteroaromás, alkilbenzol majd fenol az uralkodó vegyület), valamint egyértelmű (relatív) demetileződést figyelt meg az egyre melegebb vizekben, az értekezésemben vizsgált mintasoron ezek nem figyelhetők meg. Emellett a kísérleteim során bizonyos koncentrációk és mutatók egyértelmű hőmérsékletjelzőnek bizonyultak (pl. fenanttrén/antracén hányados). Az eltérések okát az alábbi négy ténnyel magyarázom:

- 1) a kifolyó (sőt, akár a talp-) hőmérsékletek nem mindenképpen esnek egybe a víz által elért maximális hőmérséklettel, így nem szükséges lineáris összefüggésre számítanunk;
- 2) bár a kísérletekben különféle kiindulási szerves anyagokat hőkezelttem, nem volt lehetőségem vizsgálni a kőzetmátrix hatását, ami a természetben változatos lehet, és tartalmazhat erős katalizátor anyagokat (pl. agyagok), amik – ha nem is teljesen megváltoztatják, de – szelektíven felgyorsíthatják egyes folyamatok lejátszódását (pl. Katritzky et al., 2001);
- 3) amennyiben olyan, keverék vizeket is vizsgálunk, amik a szerves összetevők szempontjából eltérőek (tehát az egyéb tulajdonságaik nem feltétlenül különböznek), az egyik komponens eltérő (akár minimális vagy 0) oldott aromás tartalma

- 4) Végül a jóval nagyobb mintaszámmal (~ egy nagyságrenddel több minta) elvégzett korábbi vizsgálatokban a kiugró értékek kevésbé jelentkeztek, így az összefüggések megállapítása jóval inkább egyértelmű volt.

4.3 A hévizekben és a kísérletekben mért szerves vegyületek összehasonlítása

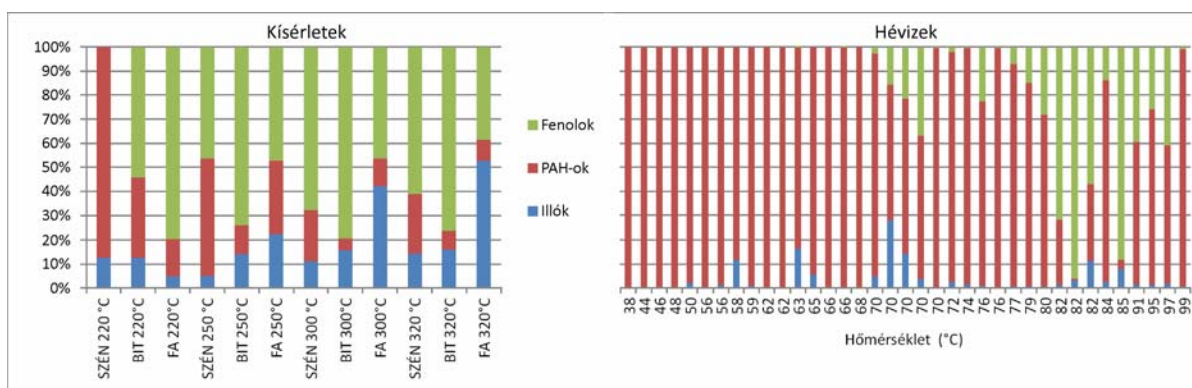
Az előző fejezetben megmutattam, hogy a kísérletek során megfigyelt trendekkel ellentétben a hévizekben a hőmérséklet és a szerves anyag bomlása között szoros kapcsolat nem áll fenn. Ennek okait részleteztem. Ebben a fejezetben a kísérletekben tett megfigyeléseket hasonlítom össze a vizsgált hévizekben mért szerves alkotók mennyiségével és arányaikkal.

Az összes alkilbenzol- és fenoltartalmat tekintve a vizekben hasonló koncentrációkat, illetve egy nagyságrendet nem meghaladó eltérést figyelhetünk meg, mint a kísérletekben. A minimum, maximum, átlag és medián értékeket a 16. táblázatban tüntettem fel. Látható, hogy a csak PAH koncentrációk térnek el jelentősen.

		ab	PAH	Fenol
hévizek	Max	1900	39596	5991
	Min	0	21	0
	Átlag	267	6850	1118
	Medián	91	2934	39
	Szórás	450	9246	1765
kísérletek	Max	578	354	1320
	Min	5	10	0
	Átlag	117	65	317
	Medián	77	48	240
	Szórás	135	70	313

14. táblázat. Átlagos alkilbenzol, PAH és fenol koncentrációk ($\mu\text{g/l}$) a hévizekben és a kísérletekben.

A vegyületcsoportok arányait tekintve (24. ábra) két megfigyelés tehető: a fenolok aránya jóval nagyobb a kísérletekben, mint a hévizekben, míg a PAH-ok feltűnően dominánsak a hévizekben. A hévizekben az is látható, hogy az alkilbenzokok és a fenolok megjelenése küszöbhőmérsékletekhez (kb. 50°C , illetve 70°C , kifolyó) kötődik.



24. ábra. A kísérletek és a hévizek vegyületeinek aránya.

A PAH-ok tehát viszonylag hideg hévizekben is megjelennek, míg az alkilbenzolok, és főleg a fenolok hőmérsékleti határokhoz rendelhetők.

A vegyületeket vizsgálva megállapítható, hogy az érett hévizekben nagyobb mennyiségben található benzol és toluol, mint a kísérletek termékei között, míg a C2, C3, C4 komponensek mennyisége néhány kiugró hévíz adattól eltekintve hasonló. A PAH-ok mennyisége a gyűrűk számától függetlenül mindig nagyobb a hévizekben, mint a kísérletekben, ugyanez igaz a fenolok és alkilfenolok koncentrációira is. Nincs olyan vegyületcsoport a PAH-ok kivételével, ami arányaiban kiugróan eltérő lenne a két mintasorban. A benzol aránya az összes alkilbenzolhoz viszonyítva (b/ab) a hévizekben általában nagyobb. Ha a toluolt a benzolhoz adjuk (bt/ab), a különbség még nagyobb. A teljes mintasort tekintve a mutatók nem függenek a hőmérséklettől, de a benzol és toluol kiugró aránya nem meglepő a relatív demetileződés folyamatos lejtésűsége miatt.

A naftalin mennyisége jóval nagyobb a hévizekben, mint a kísérletekben, ugyanez igaz a legtöbb PAH-ra is. A f/a arány nem bizonyul hőmérsékletfüggő mutatónak, ellentétben a kísérletekben tapasztalttal.

A fentiekből következően elmondható az is, hogy a PAH-ok össz mennyiségét az eltelt idő nagyobb mértékben befolyásolja, mint a hőmérséklet. Ezzel ellentétben a fenolok képződését elsősorban a hőmérséklet befolyásolja, az idő kevésbé.

4.4 Összegzés, következtetések

A hévízmintákban a szerves anyag bomlása (érése) során keletkező aromás vegyületeket és a szerves anyag bomlás szervesetlen összetételre gyakorolt hatását vizsgáltam ebben a fejezetben.

A vizeket a fenol megjelenése alapján két csoportra bontva összehasonlítottam a csoportok szerves és szervesetlen összetevőit. Az eredmények alapján az alábbi megállapításokat tettem:

- a szerves anyag bomlása és a bomlástermékek minősége és összmenyisége a TOC-tartalomtól és a kiindulási szerves anyag szárazföldi vagy tengeri eredetétől független, csak a víz hőmérséklete (a ~70–80°C közötti küszöbhőmérséklet elérése) befolyásolja;
- az érés során első sorban fenol és benzol, illetve alkilbenzolok kerülnek a vízbe. PAH vegyületek közül a naftalin egy része is ebből származik, a többi poliaromás szénhidrogén a hideg vizekben is jellemző vegyület;
- az érés során szén-dioxid is keletkezik, ami a szervesetlen összetételt (nátrium, kálium és hidrogénkarbonát-tartalom) befolyásolja (emellett szénhidrogén gázok is keletkeznek Vető (2004a) alapján);
- az aromás vegyületek nem mutatnak lineáris összefüggést a hőmérséklettel, de a koncentrációk mellett a benzol és toluol aránya, illetve a naftalin aránya a PAH-okon belül eltér a fenolos és fenolmentes csoportban. Ennek többféle oka lehet: a vizek maximális hőmérséklete nem ismert, a vizek eredete és keveredése nem ismert, illetve az üledékek katalitikus hatása

5. A szerves anyag eredetének meghatározása

A hévizekben talált szerves anyag eredetének meghatározása véleményem szerint akkor lehetséges, ha található olyan vegyület vagy vegyületcsoport, ami a kísérleti eredményekben és a természetben hasonlóan viselkedik. Ehhez az alábbi feltételeket kell elfogadni a folyamatról:

- a vegyületek keletkezése főleg a hőmérséklet és az idő által vezérelt folyamat;
- bizonyos vegyületek aránya egy adott rendszerre (hőmérséklet-idő) jellemző, amennyiben a kiindulási szerves anyag azonos;
- a hőmérséklet növelése bizonyos határokon belül a hosszabb idő hatását helyettesíti.

Amennyiben a hévizekben, ahol sokkal több körülmény változik (hőmérséklet, tartózkodási idő, litológia stb.), jó korrelációt látunk két paraméter koncentrációinak összefüggésében, elfogadhatjuk, hogy megfelel a fenti állításoknak, és a trend a prekursor szerves anyagtól, esetleg az adott részmedence litológiájától függ.

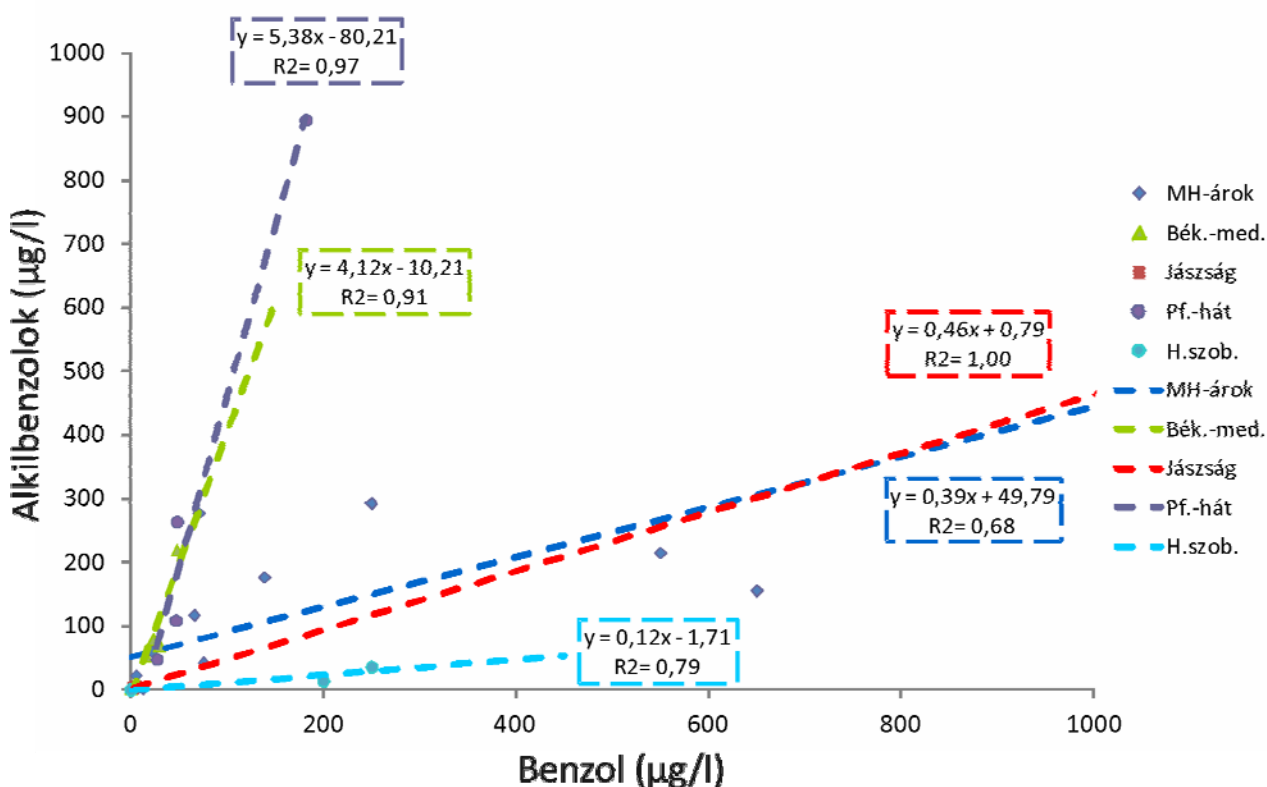
Mivel a CSAP mintáról nem sok információ van, és részben mesterséges hatást mutat, a FA24 kísérletekben pedig a hőkezelés időtartamának hatását vizsgáltam, jelen fejezetben nem tárgyalom ezeket. Elsőre logikusnak tűnne a FA és HA, mint lehetséges prekursor anyag átlagos értékeit vizsgálni, mivel a természetben együtt jelennek meg. Azonban a kísérletek alapján a FA még élesen emelkedő alkilbenzol képződést mutat 320°C-on is, míg a HA 300°C és 320°C között már stagnál, illetve inkább kissé csökken. Emellett megállapítható, hogy a fulvosavak bomlása intenzívebb, mint a huminsavaké (pl. Kovács, 2010). Tehát a FA hatása arányaiban minden bizonnyal felülírja a HA hatását. A HAFA kísérleti anyag egy vízben oldott, érett humin anyag, ami sokkal inkább a vizsgált aromás keletkezési folyamatok egyik (érési) terméke, mint azok prekursor anyaga. Ezért az eredetvizsgálat szempontjából, ami egyfajta mesterséges érlelést jelent, nem releváns az összehasonlítás során.

A hévizekben nincs olyan mutató (ellentétben a kísérletek eredményeivel, pl. fenantrén/antracén), ami szoros korrelációt mutatna a kifolyási hőmérséklettel. Kifejtettem, hogy nem csak a kifolyási és talphőmérséklet közötti különbség bizonytalansága okozza ezt a jelenséget, hanem az is, hogy a víz által elért maximális hőmérsékletről nincsen információ. Ráadásul a különféle részmedencék, ahonnan a vizek származnak, eltérő arányban tartalmazhatják az oldott szerves alkotók prekursor szerves anyagait és a katalitikus hatású üledékek aránya is eltérhet.

Mivel a benzol aránya az alkilbenzolokhoz viszonyítva jelentős eltéréseket mutat a kiindulási anyag és a kezelési hőmérsékletek függvényében (2. fejezet), megvizsgáltam azt, hogy a b/ab mutató alkalmas-e a prekursor anyag meghatározására. A vizes pirolízis kísérletekből kiderül, hogy az alkilbenzolok koncentrációját a folyamatos keletkezésük növeli és polikondenzációjuk csökkenti (2. fejezet), valamint a demetileződés befolyásolja. Ezért adott körülmények között elfogadható, hogy arányuk jellemző egy adott rendszerre, még akkor is, ha geológiai időskálán (mint a hévizekben) a folyamat (pl., demetileződés) iránya nem egyértelmű, mivel a lejátszódó reakciók dominanciája változhat.

Két részmedencéből áll rendelkezésre több minta (Békési-medence: 7db, illetve Makó-Hódmezővásárhelyi-árok: 15db), ahol lehetőség van ezt a hipotézist ellenőrizni. Ezzel együtt a kisebb mintaszámmal rendelkező területeket is megvizsgálom (Pusztaföldvári-hát: 4db, Hajdúszoboszló környéke: 3db, és a Jászság területe: 3db).

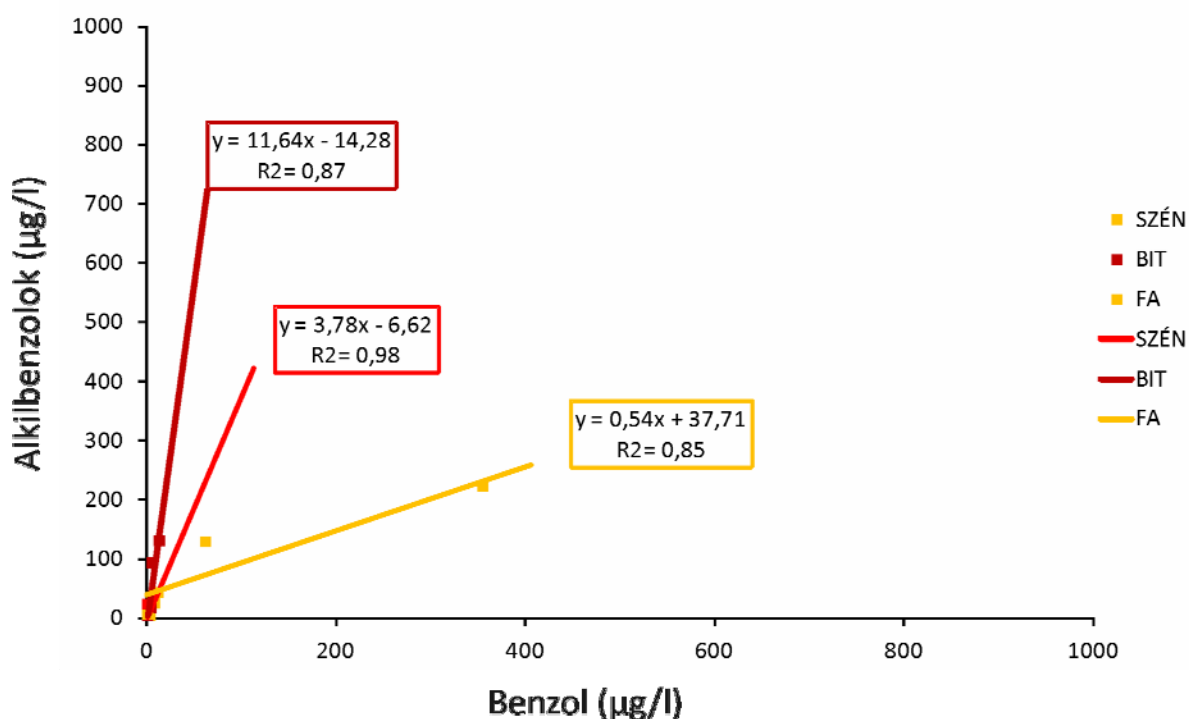
A 25. ábrán látható a különböző medencékből származó hévizek benzoltartalma az összes alkilbenzol koncentráció függvényében.



25. ábra. A benzol koncentráció és az összes alkilbenzol-tartalom összefüggése és trendje az eltérő területekről származó hévizekben.

Megfigyelhető, hogy a trendvonal kiváló lineáris korrelációt mutat, és a Pusztaföldvári-hát – Békési-medence, illetve a Jászság – Makó-Hódmezővásárhelyi-árok trendje majdnem párhuzamos, míg a Hajdúszoboszló környéki mintáké eltérő. Ha a fejezet elején megfogalmazott állításokat figyelembe vesszük, és azt, hogy emellett a b/a arány gyakorlatilag 0 és 1 között ingadozik, a 0,68 és nagyobb R^2 értékek azt mutatják, hogy a szerves anyag érés során keletkező benzol és alkilbenzolok koncentrációinak nagyon szoros lineáris korrelációja nem véletlen. Olyan folyamatról van szó, amire érvényes mindhárom említett állítás, és a kijelölt trendek csak a medencénként eltérő paraméterektől (litológia, kiindulási szerves anyag minősége, mennyisége) függenek.

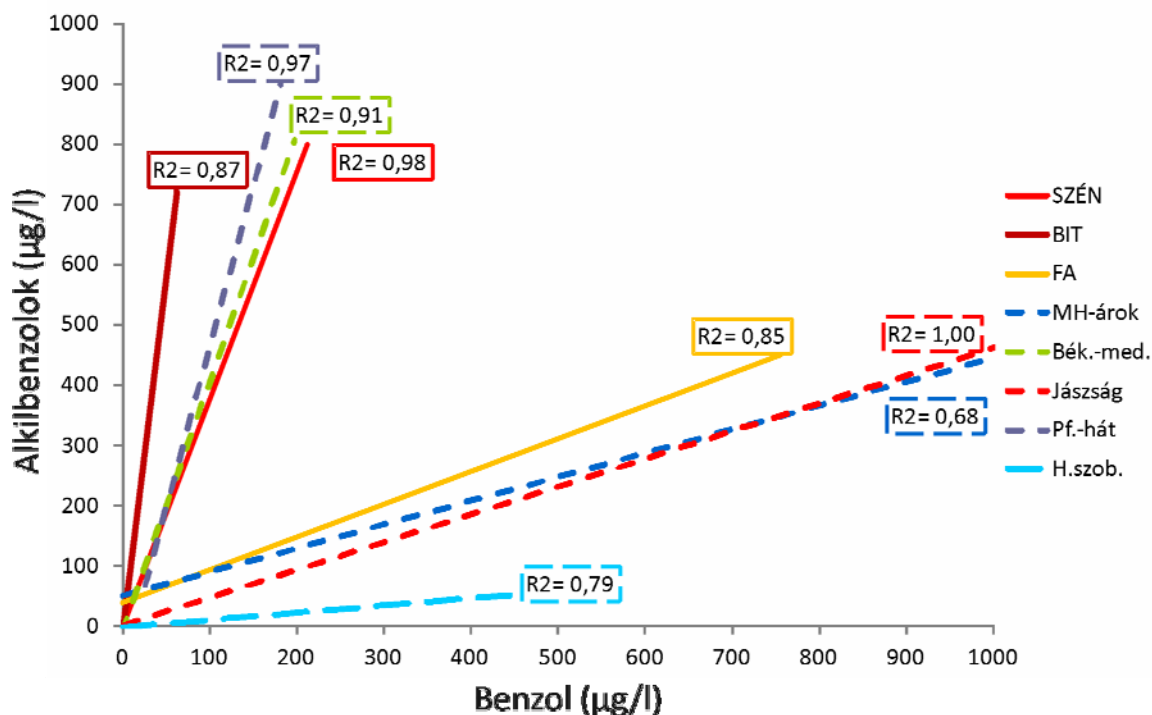
Ha hasonló módon ábrázoljuk a kísérletekből kapott eredményeket a lehetséges prekursor anyagokra, szintén jó lineáris korrelációs trendeket figyelhetünk meg (26. ábra). Ebben az esetben a FA, SZÉN és BIT értékeit tüntettem fel, a fentebb már sorolt okok miatt.



26. ábra. A benzol koncentráció és az összes alkilbenzol-tartalom összefüggése és trendje különféle hőkezelt mintákban.

Itt is külön hangsúlyozandó, hogy a legrosszabb R^2 értéke 0,85, ami még mindig nagyon erős összefüggést mutat. Ebben az esetben a FA trendje erősen különbözik a SZÉN és BIT trendjétől, amelyek tengelymetszete azonos, meredekségük azonban eltér. Ezek az egyenesek tehát az adott kísérleti anyagra jellemző benzol – összes alkilbenzol érési trendek.

Ha a két ábrát összevetjük, meglepő jelenség látható: az érési trendek párhuzamosak vagy közel egybeesnek a kísérletekben és a hévizekben (27. ábra).



27. ábra. A hévizekben és a kísérletek során megfigyelt trendek összevetése.

Az öt területből négy két, élesen elváló csoportba osztható, és ezek trendvonalai annyira közel esnek a kétféle prekursor anyagcsoportéhoz, hogy elfogadható az a feltételezés, mely szerint a Békési-medencéből és a Pusztaföldvári-hátról származó hévizek főleg lignit és/vagy bitumen bomlásából keletkeztek, míg a Jászságból és a Makó-Hódmezővásárhelyi-árokból származók inkább főleg humin anyagokból, azon belül is a huminsavtól jóval intenzívebben bomló fulvosavból származnak. A Hajdúszoboszlói minták ezektől eltérőek.

Természetesen a litológia hatását jelenlegi ismereteink alapján nem tudjuk meghatározni, de – mint azt korábban már említettem, – például az agyagok katalitikus hatása inkább felgyorsíthat, mint alapvetően megváltoztathat bizonyos folyamatokat. Értelemszerűen a további kutatások, például az elemzés a Kárpáti (1999) által vizsgált mintákra való kiterjesztése megerősítheti vagy cáfolhatja jelen elméletet.

6. Összegzés és következtetések

Értekezésemben a Pannon-medence hévizeiben található oldott szerves anyag viselkedését (bomlás, keletkező aromás vegyületek minősége, mennyisége) és eredetét vizsgáltam. Az oldott szerves anyagok egy része mérgező és/vagy rákkeltő, illetve egészségre pozitív hatású is lehet, így vizsgálatuk balneológiai és ivóvíz-használati szempontból egyaránt lényeges. Mivel a szerves molekulák mérete változik az oldat fizikai és kémiai tulajdonságaitól függően, a geotermikus felhasználás érdekében is fontos viselkedésük megismerése. Kutatásom során célom volt bemutatni, hogy a vizsgált hévizekben a szerves anyag bomlása, ami a korábbi vizsgálatok (Vető et al., 2004b; Fekete et al., 2009; 2010b) alapján jelentősen befolyásolja a vizek szerves kémiai összetételét (hidrogén-karbonát, nátriumtartalom), egyben forrása az oldott aromás szerves vegyületeknek. Ezek a vegyületek egy adott küszöbhőmérséklet felett jelennek meg, és koncentrációjuk nem függ a mért oldott szervesanyag-tartalom nagyságától (TOC), sem a kiindulási szerves anyag vagy termásvíz eredetétől (szárazföldi – tengeri).

Kísérleti körülmények között modelleztem a vízben oldódó aromás szerves vegyületek keletkezését és megvizsgáltam, hogy a különféle szerves anyagokból (humin- és fulvosavak, bitumen, lignit és geotermális felhasználás során vízből kivált szerves anyag) jellemzően milyen kromatografálható aromás vegyületek keletkeznek vizes közegben történő hőkezelés hatására. Végül a kísérletekben vizsgált szerves anyagokból keletkezett vegyületek minősége és mennyisége, valamint ezek arányai alapján igyekeztem meghatározni (inkább valószínűsíteni) a vizsgált hévizek oldott szerves anyagainak eredetét, azaz a keletkezésükért felelős prekursor szerves anyag típusát.

A szerves anyag vizes közegben történő termikus változásának/érésének tanulmányozása érdekében aquatermolízis kísérleteket terveztem meg és végeztem el különféle, feltételezett prekursor szerves anyagokon. A kromatografálható aromás vegyületekről kapott eredményeket összehasonlítottam a hévizekben mért aromás szerves alkotókról kapott mennyiségi és minőségi elemzésekkel, és ezek alapján új módszert találtam az egy adott medencéből származó hévizek oldott szerves anyagainak domináns prekursor anyag típusának meghatározására.

A kutatás alapján az alábbi megállapításokat tettem az oldott szerves anyagokról a hévizekben és a kapcsolódó aquatermolízis kísérletekben:

Megerősítettem azt a megállapítást (pl. Varsányi, 1994 és Vető et al., 1998), hogy a szerves anyag bomlása alapvetően befolyásolja a Pannon-medence hévizeinek szervesetlen vízkémiai összetételét. A szerves anyag bomlása széndioxidot, szénhidrogén gázokat és vízben oldódó aromás vegyületeket (alkilbenzolok, PAH-ok, fenolok és heteroaromás vegyületek) termel. A széndioxid-termelés hatására nő a hidrogén-karbonát és a nátrium (valamint a kálium) koncentrációja, aminek az oka a karbonátok fokozott oldódása és a földpátok hidrolízise.

A Pannon-medence hévizeiben a szerves anyag többféle eredetű lehet. A pozitívabb $\delta^{18}\text{O}$ értékkel és nagyobb kloridtartalommal jellemezhető vizek szerves anyaga a jodidion-tartalom alapján tengeri eredetű, míg a fiatalabbaké inkább tavi vagy szárazföldi. A szerves anyag érésével bekövetkező aromás vegyületek képződését azonban ez a különbség nem befolyásolja.

Megállapítottam, hogy a hévizekben talált oldott alkilbenzolok, policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) és fenolok megjelenése nem kötődik kőolajtelepekhez. Sokféle éretlen (humín anyagok) vagy akár érettebb (lignit) szerves anyag képes ilyen aromás vegyületeket termelni, különböző eloszlásban és mennyiségben.

Megállapítottam, hogy a természetes vizekben megtalálható fenolok képződéséhez és az alkilbenzolok nagy mennyiségben való megjelenéséhez adott hőmérsékleti küszöb elérése szükséges. A PAH-ok hideg hévizekben is megjelennek, a nagyobb molekulájú szerves vegyületek részleges oldódása következtében. A hőmérsékleten kívül egyéb tényező (pl. TOC-tartalom) nem befolyásolja a fenolok (és az ezekkel összefüggésben megjelenő alkilbenzolok) keletkezését. PAH-ok közül a naftalin egy része bizonyosan a termikus bomlás terméke.

Vizes hőkezelés kísérletekkel (aquatermolízis) bemutattam, hogy a vízben oldott szerves anyagok termikus változása, illetve érése jól modellezhető. Ezen belül a módszer főleg az alkilbenzolok és fenolok esetében alkalmazható kiválóan, de a PAH-ok és heteroaromás vegyületek esetében is alkalmas a vegyületek viselkedésének leírására.

A vizes közegben végzett hőkezelés kísérletekkel (aquatermolízis) megerősítettem a vízben oldott szerves anyag érésakor feltételezett meghatározó folyamatok lejátszódását:

- C-C és C-heteroatom kötések felbomlásával a makromolekulák alkilbenzolokká és PAH-okká bomlanak,
- az alkilbenzolok policiklizáción és aromatiszációén mennek keresztül,
- a heteroaromás vegyületek a kötések felszakadásával és heteroatom-vesztéssel alkilbenzolokat termelnek,
- az aromás vegyületek alkilláncai relatív láncrövidülést (demetilezödést) mutatnak.

Az benzol és az alkilbenzolok arányáról megállapítottam, hogy az elsősorban a kiindulási szerves anyag minőségétől függ, és az érés előrehaladásával lineáris összefüggést mutat egy-egy szervesanyag-típus esetében. Ez alapján lehetséges megállapítani a Pannon-medence egyes részmedencéiben, illetve területein a szerves anyag eredetét, azaz a legnagyobb arányban jelen levő prekursor szerves anyagot.

Véleményem szerint a Békési-medencéből és a Pusztaföldvári-hátról származó hévizek főleg szén és/vagy bitumen bomlásából keletkeztek, míg a Jászságból és a Makó-Hódmezővásárhelyi-árokából származók főleg humin anyagokból, azon belül is leginkább fulvosavból származnak. Természetesen ezt a megállapítást a mintaszám növelésével szükséges megvizsgálni.

7. Summary

Thermal waters in the Pannonian Basin may contain high amounts of dissolved organic matter that may exert positive and negative effects on their use. Thermal waters are used for balneologic purposes and organic compounds may contribute to the curative power. In Hungary thermal waters are mixed to drinking water (mostly in those areas where natural arsenic content is increased in groundwater). In case of geothermal use, the coagulating organic matter greatly decreases the efficiency of re-injecting wells (by two orders of magnitude) causing an additional cost. However, according to the legal regulations the detailed analysis of organic compounds is not obligatory. For these reasons research on origin and behaviour of organic compounds in thermal waters has a great importance.

During the last two decades mono- and polyaromatic compounds were found at hundreds of water localities studied. Among these were benzene and alkylbenzene homologues, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), phenol homologues, mono- and polycyclic heteroaromatic compounds. Some of these are toxic and/or carcinogen (e. g. benzene, phenols, PAH-s), or act as precursors of chlorinated hydrocarbons.

The aims of my research was to study the decomposition of organic matter as the source of these aromatic compounds, the temperature dependency of the concentrations and qualities of the aromatic products and their relationship with the origin of the water.

I also carried out hydrous pyrolysis (aquathermolysis) experiments on different precursor candidates (humic and fulvic acid, bitumen, lignite and a precipitate from a geothermal well) to model the generation of aromatic compounds in water. I compared the results of the experiments with the observations on thermal waters to describe the effect of temperature and precursor material and thus, assess the type of the major contributing organic matter.

On the basis of the literature, description of the reactions by exact chemical equations is not possible because of the very complex chemical structures and the presence of several simultaneous and competitive chemical reactions; however, it is possible to examine the temperature dependent trends.

Aquathermolysis experiments were carried out in stainless steel vessels under oxidative and reductive conditions. The experimental temperatures were generally as follows: 220°C, 250°C, 300°C, 320°C with treatment time of 72 hours. The fulvic acid sample was also treated for 24 hours at the same temperatures to study the effect of the duration of thermal treatment. Generated products (benzene and alkylbenzene homologues, PAHs, heteroaromatic

and phenol homologues) were measured by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results show that the reactions (generation and decomposition of various sized molecules) run simultaneously. The temperature and the duration of the treatment influence the relative intensities of the different competitive reactions. Particular reactions become more dominant with increasing temperature and/or longer treatment time.

On the basis of the experiments I showed the occurrence of the following reactions:

- decomposition of large precursor molecules to smaller ones and to aromatic hydrocarbons through break-up of C-C or C-heteroatom bonds and decomposition of heteroaromatic rings;
- relative demethylation with increasing temperature and time;
- polycondensation and aromatisation.

The compounds generated in the experiments are more or less similar, but concentrations and proportions differ depending on the precursor material which reflects differences in chemical structure and composition.

On the basis of the results I suggest that hydrous pyrolysis experiments carried out under reductive conditions are adequate to model thermal maturation of organic matter in thermal waters. The ~70-80°C threshold temperature of alkylbenzene generation observed in thermal waters in the Pannonian Basin is about equivalent to 220°C in the 72 hours termed experiments. The successive appearance of the compound homologues (heteroaromatics, alkylbenzenes and phenols with increasing temperature) can be observed in thermal waters and experiments equally.

The effect of organic matter decomposition (~maturation) on water composition was also studied on almost 40 thermal waters. Samples were separated into two groups on the basis of the presence (or absence) of phenols and various organic and inorganic chemical characteristics were measured and described. The results can be summarized as follows:

- During thermal maturation the major aromatic products are phenols. Benzene, alkylbenzenes and naphthalene are also generated. Naphthalene and other PAHs are abundant in lukewarm waters as well.
- Decomposition of organic matter and the quality and concentrations of the products are independent of TOC content and of the origin of thermal water, but the appearance of decomposition products is bound to a threshold (outflow) temperature of ~50°C and ~70°C in case of alkylbenzenes and phenols, respectively.

- Maturation generates carbon dioxide, which reacts with rock matrix to produce inorganic components (increasing sodium, potassium and bicarbonate concentrations) and hydrocarbon gases are also produced.
- Concentrations do not show linear temperature dependence, however, concentrations, benzene to alkylbenzene ratios and the proportion of naphthalene among PAHs are different between the phenolic and non-phenolic waters. These phenomena may be due to unknown maximum water temperatures and water mixing proportions, and to the uncertainties in catalytic effects of sediments, like clay minerals.

Comparing the results of the experiments with those of thermal water studies, we can observe that total alkylbenzene and phenol concentrations are in the similar range, while PAH concentrations are higher in thermal waters than in the experiments. Considering the ratios of different homologue series, the proportion of phenols is much higher in the experiments than in the waters, and PAHs are unequivocally dominant in thermal waters. It is notable that the appearances of alkylbenzenes and phenols are bound to threshold temperatures (50°C and 70°C, respectively) in thermal waters. PAHs are present in lukewarm waters as well, as stated before. Thermal waters contain relatively more benzene and toluene than experimental samples.

The lack of linear correlation between temperature and concentration values of any compound in the case of thermal waters is not easy to evaluate on the basis of former studies (e. g. Kárpáti, 1999) and experimental data, which suggested strongly temperature dependent ratios. I propose the following possible explanations:

- The outflow or bottom hole temperatures do not necessarily reflect the maximum temperature reached by a given thermal water.
- The effect of rock matrix was not tested during the experiments. Various sediments occur in the studied subbasins, thus the presence of strong catalysts (like clay minerals) can not be excluded, which may not change, but selectively accelerate particular reactions.
- Water mixing proportions and end-members are not known in these hydrogeological systems, which may complicate the data interpretation.

On the basis of these data it was not possible to assign any marker compound specific for a given precursor, but the origin of organic matter in thermal waters may be determined by the use of aromatic compound ratios.

The comparison of benzene to alkylbenzene concentrations shows excellent linear correlations in thermal waters originating from different sub-basins. The five different sub-basins are separated into two groups on the basis of the trend lines.

Also, linear trends can be observed for the increasing heating temperatures (thermal maturation) in the results of experiments, where the possible precursors determine the slope of the trend line. In this case two groups are formed, which fall very close to the thermal water groups. We can assume that the major precursor of the organic matter of the thermal waters in a given sub-basin is the one that is characterized by similar maturation trend to that observed in the sub-basin.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik nélkül ez a kutatás nem valósulhatott volna meg, illetve azoknak, akik a szakmai munkán kívül is mindvégig támogattak. Próbálom ezt a teljesség igényével megtenni, de természetesen tisztában vagyok azzal, hogy ez nem lehetséges. Elöljáróban is bocsánatát kérem azoknak, akik jelen felsorolásból jogtalanul kimaradnak, remélem, hogy ha írásban nem, de szavakkal kifejezhetem hálámat feléjük.

Elsősorban köszönet illeti **Kárpáti Zoltánt**, aki a hévizek szerves anyagainak hazai kutatását megalapozta, rendelkezésemre bocsátotta az adatokat és számtalan jó tanácsot adott. **Horváth István**, aki sajnos már nincs köztünk, felbecsülhetetlen segítséget nyújtott a szervetlen vízkémiai eredmények megértésében és feldolgozásában.

Munkahelyi témavezetőm, **Sajgó Csanád** vezetett be a szerves geokémia tudományába, és minden kisebb-nagyobb probléma esetén fordulhattam hozzá, nem csak a doktori kutatásomhoz kapcsolódó kísérletek tervezése és az eredmények értelmezése során, hanem az időközben elvégzett számos egyéb vizsgálat esetében is.

Köszönet illeti témavezetőmet, **Hetényi Magdolna** akadémiust, aki lehetővé tette, hogy ezt a kutatást a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskolája keretében végezzem, és sokszor volt segítségemre a doktori iskolával kapcsolatos számtalan szakmai és ügyintézéshez kapcsolódó kérdésben.

A kutatás nem készülhetett volna el az EKOL laboratórium vezetőjének (**Eke Zsuzsanna**) engedélye és tanácsai, valamint a kísérleti eredmények mérését végző **Kramarics Áron** jelentős közreműködése nélkül.

Hálával tartozom egykori igazgatónak, **Árkai Péter** akadémikusnak, aki alkalmazásommal bizalmát fejezte ki irányomban, és jelenlegi igazgatónak, **Demény Attila** akadémikusnak, aki a – geológusoktól többnyire idegen – témámmal való ismerkedésem kezdeti publikációs és kutatásbeli akadozását türelemmel viselte, és mindenben támogatott.

Köszönöm **Vető István** és **Varsányi Zoltánné** sok hasznos tanácsát, ötletét és javaslatát, sokat tanultam belőlük.

Kisebb, de fontos részt vállalt a kísérleti munkából **Bánkiné Mészáros Eleonóra** kollégám, segítségét ezúton is köszönöm. A kísérletek gyakorlati kivitelezésében való segítségért köszönetet mondok **Gede Lászlónak** és **Árokszállási Gábornak**.

A minták egy részének előkészítéséért, többszöri, hasznos szakmai beszélgetésért mondok köszönetet **Kovács Krisztinának**, és a liofilizálásért **Mohr Anitának**.

Uhrin Andrástól és kollégáimtól, **Kele Sándor**tól, **Czuppon György**től és **Barna Gabriellá**tól sok jó tanácsot kaptam, köszönöm nekik is a segítséget.

Természetesen rendkívül hálás vagyok feleségemnek és családom többi tagjának is, akik általában jól viselték, hogy nem vagyok ott, vagy nem oda figyelek. Köszönöm barátaimnak, hogy mindig érdeklődtek a dolgozatomról, és legtöbbször a választ is végighallgatták.

Irodalomjegyzék

- Badics, B., Uhrin, A., Vető, I., Bartha, A., Sajgó, Cs. (2011) Medenceközponti földgáz-előfordulás elemzése a Makói-árokban. *Földtani Közlöny* 141, 23-40.
- Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahé, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Quoineaud, A-A., Cansell, F. (2012) Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways. *Biomass and Bioenergy*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.07.011>
- Behar, F., Lewan, M. D., Lorant, F., Vandenbroucke, M. (2003) Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. *Organic Geochemistry* 34, 575-600.
- Carothers, W. W., Kharaka, Y. K. (1978) Aliphatic acids in oil field waters – implications for origin of natural gas. *AAPG Bulletin* 62, 2441-2453.
- Clayton, J.L., Spencer, C.W., Koncz, I., Szalay, Á (1990) Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Békés Basin, southeastern Hungary. *Organic Geochemistry* 15, 233-247.
- Collins, A. G. (1975) *Geochemistry of Oilfield Waters*. New York. Elsevier Scientific Publishing Company. 496 p.
- Curtis, C. D. (1978). Possible links between sandstone diagenesis and depth-related geochemical reactions occurring in enclosing mudstones. *Geological Society of London Journal*, 135, 107-117.
- Csizmeg J., Gy. Juhász, K Milota, Gy. Pogácsás (2011) Subsidence, Thermal and Maturity History of Late Miocene to Quaternary Formations in the Pannonian Basin., AAPG ICE, Milano, Extended Abstract, Search and Discovery 1072033.
- Deák J. (1995) A felszín alatti vizek utánpótlódásának meghatározása izotópos módszerekkel az Alföldön. VITUKI Zárójelentés, pp. 28.
- Degens, E. T., Hunt, J. M., Reuter, J. H., Reed, W. E. (1964) Data on the distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine waters of various geologic ages. *Sedimentology* 3, 199-225.

- Di Gioia, M.L., Leggio, A., Le Pera, A., Liguori, A., Perri, F., (2006) Occurrence of organic compounds in the thermal sulphurous waters of Calabria, Italy. *Chromatographia* 63, 585–590.
- Drummond, S. E., Palmer, D. A. (1985) Formation constants for aqueous ferrous acetate complexes from magnetite solubility measurements from 100°C to 250°C and 250 to 1250 bars. *Geological Society of America, Abstracts with Programs* 17, 567.
- Drummond, S.E., Palmer, D. A. (1986) Thermal decarboxylation of acetate. Part II. Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas and the transportation of metals in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 825-833
- Eisma, E., Jurg, J. W. (1967) Fundamental aspects of the diagenesis of organic matter and the formation of hydrocarbons: Proceedings, Seventh World Petroleum Congress, v. 2, p. 61-72.
- Fekete J., Kovács K., Sajgó Cs., Tombácz E., Brukner-Wein A., Kárpáti Z., Gáspár A., Philippe, Schmitt-Kopplin (2008) Humin- és fulvosavak vizsgálata DK-Alföldi hévizeinkben. In: *Földtudományok az emberiségért a Kárpát-medencében. Program, előadáskivonatok, HUNGEO 2008, Eötvös Workshop, Budapest* (Szerk. Kovács-Pállfy P és mtsai) F12, 79.
- Fekete J., Sajgó Cs., Horváth I., Kárpáti Z., Vető I., Hetényi M. (2009) Interaction and variation of isotopic age, temperature, organic and inorganic solutes in Hungarian thermal waters. *Central European Geology*, 52, 269-285.
- Fekete J., Sajgó Cs., Horváth I., Kárpáti Z. (2010a) Hévizeink szerves és szervesetlen fáciесе. In: *Medencefejlődés és geológiai erőforrások: Víz, szénhidrogén, geotermikus energia* (ed: Pál-Molnár E.) *GeoLitera*, Szeged., 2010., 56-58.
- Fekete J., Sajgó Cs., Horváth I., Kárpáti Z. (2010b) Összefüggés hazai hévizeink izotópos kora, hőmérséklete, szerves és szervesetlen fáciесеi között. *Hidrológiai Közlöny* 90, 53-58.
- Fekete J., Sajgó Cs., Kramarics Á., Eke Zs., Kárpáti Z. (2011) Simulation of organic matter maturation in thermal waters by model experiments. 25th International Meeting on Organic Geochemistry, 18-23. September 2011, Interlaken, Switzerland. *Book of Abstracts (IMOG 2011 Secretary, Rapiergroup, Middlesex, UK)*, P-235., 371.

- Fekete J., Sajgó Cs., Kramarics Á., Eke Zs., Kovács K., Kárpáti Z. (2012) Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters. *Organic Geochemistry* 53, 109-118.
- Fuge, R., Johnson, C. (1986) The geochemistry of iodine – a review. *Environmental Geochemistry and Health*, 8/2, 31–35.
- Gábris Gy., Nádor A. (2007) Long-term fluvial archives in Hungary: response of the Danube and Tisza rivers to tectonic movements and climatic changes during the Quaternary: a review and new synthesis. *Quaternary Science Reviews* 26, 2758-2782.
- González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Araujo-Nespereira, P., Cid-Fernández, j. A., Simal-Gándara, J. (2009) Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection. *Chemosphere* 75, 34–47.
- Haas, J. L. Jr. (1978) An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous sodium chloride solutions up to 25 weight percent, 360°C, and 138 MPa. U.S.Geological Survey Open-File Report 78-1004, 41 p.
- Hem, J. D. (1985) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS Water-Supply Paper 2254.
- Hoering, T.C., (1984) Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Organic Geochemistry* 5, 267-278.
- Jencsel, H., Boda, E., Szamosfalvi, Á. (2007) Új összefüggés a kifolyóvíz és a réteghőmérséklet között. Ifjú Szakemberek Ankétja (absztrakt, 2007).
- Johnsen, S., Gribbestad, I. S., Johansen, S. (1989) Formation of chlorinated PAH – A possible health hazard from water chlorination. *Science of the Total Environment* 81-82, 231-238.
- Juhász, Gy. (1992) A pannóniai (s. l.) formációk térképezése az Alföldön: elterjedés, fácies és üledékes környezet. *Földtani Közlöny* 122, 133-165.
- Juhász, Gy. (1993) Relatív vízszintingadozások rétegtani-szedimentológiai bizonyítékai az Alföld pannóniai s. l. üledékösszletében. *Földtani Közlöny* 123, 379-398.
- Juhász, Gy. (1994) Magyarországi neogén medencerészek pannóniai s. l. üledéksorának összehasonlító elemzése. *Földtani Közlöny* 124, 341-365.

- Juhász, Gy., Pogácsás Gy., Magyar, I., Vakarcs G. (2006) Integrált-sztratigráfiai és fejlődéstörténeti vizsgálatok az Alföld pannóniai s. l. rétegsorában. Földtani Közlöny 136, 51–86.
- Jurg, J. W., Eisma, E. (1964) Petroleum Hydrocarbons: Generation from fatty acid. AAPG Bulletin 64, 59- 66.
- Kapadia, P. R., Kallos, M. S., Gates, I. D. (2012) A new reaction model for aquathermolysis of Athabasca bitumen. The Canadian Journal of Chemical Engineering, in press. DOI: 10.1002/cjce.21662
- Kárpáti Z., Klopp G. (1994a) Nagy szervesanyag tartalmú hévizek szerves nyomkomponensei. Kárpát-medence vízkészlete és vízi környezetvédelme kongresszus I-II., Magyar Hidrológiai Társaság, Eger, 1994. október 17 – 21, I. kötet, 258-271.
- Kárpáti Z., Klopp G. (1994b) Identification of various organics in thermal waters containing high amount of natural organic substances. Proceedings of The 1st Hungarian – Ukrainian Conference on Carpathian Euroregion Ecology, Uzhorod, May 30 – June 2, 1994. P96.
- Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vető I., Klopp G., Horváth I. (1995) Identification of various organics in thermal waters in the Pannonian Basin. Preliminary reports. In: Grimalt, J.O., Dorronsoro, C. (Eds): Organic Geochemistry Developments and applications to energy, climate, environment and human history. A. I. G. O. A. Donostia-San Sebastian, 594–596.
- Kárpáti Z., Varsányi I., Klopp G. (1996a) Dél-Alföldi termálvizek szervesanyag komponensei. The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, 1996. november 4., Szeged, 109-114.
- Kárpáti Z., Vető I., Sajgó Cs. (1996b) A hazai termálvizek szerves mikrokomponens-összetétel vizsgálata. Egészségtudomány XL, 356-364.
- Kárpáti Z., Vető I., Sajgó Cs. (1996c) A hazai termálvizek szerves mikrokomponens vizsgálatainak újabb eredményei. In: Dudinszky L.-né (Ed.) A víz és a vízi környezetvédelem a Kárpát-medencében. Magyar Hidrológiai Társaság, 811–843.
- Kárpáti Z. (1999) A hazai ásvány- és termálvizek szerves- és szervetlen nyomkomponens összetételének genetikai célú vizsgálata, T 014484 OTKA Zárójelentés

- Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vető I., Klopp G., Horváth I. (1999) Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin - A preliminary report on aromatic compounds. *Organic Geochemistry* 30, 701-712.
- Katritzky, A. R., Balasubramanian, M., Siskin, M. (1992) Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and heterocycles. 17. Thiophene, Tetrahydrothiophene, 2-Methylthiophene, 2,5-Dimethylthiophene, Benzo[b]thiophene, and Dibenzithiophene. *Energy & Fuels*, 6, 431-438.
- Katritzky, A. R., Barcock, R. A., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Olmstead, W. N. (1994a) Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 20. Reactions of Some Benzenoid Hydrocarbons and Oxygen-Containing Derivatives in Supercritical Water at 460°C. *Energy & Fuels*, 8, 487-497.
- Katritzky, AR; Murugan, R.; Balasubramanian, M.; Siskin, M. (1994b) Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 10. Aquathermolysis of Acyclic and Cyclic Phenol Ethers in the Presence of Sodium Bisulfite or Phosphoric Acid. *Energy & Fuels*, 4, 543–546
- Katritzky, A. R., Ignatchenko, E. S., Allin, S. M., Barcock, R. A., Siskin, M., Hudson, C. W. (1997) Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 29.1 Reactions of Aryl Hydrocarbons, Aryl N-Oxides, and Aryl Carbonyl Compounds in Supercritical Water at 460°C. *Energy & Fuels*, 11, 160-173.
- Katritzky, A. R., Nichols, D. A., Siskin, M., Murugan, R., Balasubramanian, M. (2001) Reactions in High-Temperature Aqueous Media. *Chemical Reviews*, 101, 837–892.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S., Carothers, W. W. (1980) Predicted corrosion and scale-formation properties of geopressured-geothermal waters from the northern Gulf of Mexico basin. *Journal of Petroleum Technology* 32, 319-324.
- Kharaka, Y. K., Carothers, W. W., Rosenbauer, R. J. (1983) Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 397-402.
- Kharaka, Y. K., Hull, R. W., Carothers, W. W. (1985) Water-rock interactions in sedimentary basins. In: *Relationship of Organic Matter and Mineral Diagenesis*. SEPM Short Course No. 17, 79-176.

- Kolahgar, B., Hoffmann, A., Heiden, A. C. (2002) Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 963, 225-230.
- Kovács K. (2010) Dél-kelet alföldi termálvizekből kinyert humuszanyagok jellemzése. PhD Értekezés, Szegedi Tudományegyetem, 2010.
- Kovács K., Gáspár A., Sajgó Cs., Schmitt-Kopplin, P., Tombácz, E. (2012) Comparative study on humic substances isolated in thermal groundwaters from deep aquifers below 700 m. *Geochemical Journal*, 46, 211-224.
- Kuhlmann, B., Arnett, E. M., Siskin, M. J. (1994) Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water. *Organic Chemistry*, 59, 3098-3101.
- Leenheer, J. A., Malcolm, R. L., Mckinley, P. L., Eccles, L. A.. (1974) Occurrence of dissolved organic carbon in selected ground water samples in the United States. *USGS Journal of Research* 2, 361-369.
- Price, L. C. (1978) Crude oil and natural gas dissolved in deep, hot geothermal waters of petroleum basins. A possible significant new energy source. In: Meriwether, J., ed., *Proceedings, Third Conference on Geopressured-Geothermal Energy*, 1, GI, 167-249.
- Pogácsás, Gy., Lakatos, L., Révész, I., Ujszászi, K., Vakarcs, G., Várkonyi, L., Várnai, P. (1988) Seismic facies, electro facies and Neogene sequence chronology of the Pannonian Basin. *Acta Geologica Hungarica* 31, 175–207.
- Randolph, P. (1978) Natural gas content of geopressured aquifers. In: Meriwether, J., ed., *Proceedings, Third Conference on Geopressured-Geothermal Energy*, 1, ES, 23-46.
- Rapp, J. B. (1974) Amino acids and gases in some springs and an oil field in California. *USGS Journal of Research* 4, 227-232.
- Rideout, D. C., Breslow, R. J. (1980) Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions. *Journal of American Chemical Society*, 102, 7816-7817.
- Rónai, A. (1985) Az Alföld negyedidőszaki földtana. *Geologica Hungarica, Series Geologica*, 21, p. 446.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Varsányi I. (2005) Organic compounds in hot thermal waters of Szentes, Hungary. In: *Organic Geochemistry: Challenges for the 21st century*

- (books of Abstracts of the Communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry, Seville, Spain, September 12-16, 2005.), eds.: González-Vila, F. J., González-Perez, J. A., Almendros, G.) pp 791-792.
- Sajgó Cs., Kovács K., Kárpáti Z., Tombácz E., Brukner-Wein A., Fekete J. (2007a) Geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). Book of Abstracts of the Communications presented to the 23rd International Meeting on Organic Geochemistry Torquay, England. September 9th-14th P93-MO, 225-226.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J. (2007b) Geochemical study on organic compounds of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin. In: Book of Abstracts of the Communications presented to the 23rd International Meeting on Organic Geochemistry Torquay, England. September 9th-14th, 2007. (eds. P. Farrimond et al.), P222-WE pp. 563-564.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J. (2008) Hévízeink oldott szerves alkotói: eredetük és jelentőségük. In: Földtudományok az emberiségért a Kárpát-medencében. Program, előadáskivonatok, HUNGEO 2008, Eötvös Workshop, Budapest (Szerk. Kovács-Pállfy P és mtsai) F3 pp. 69-70.
- Sajgó Cs., Kovács K., Tombácz E., Brukner-Wein A., Kárpáti Z., Fekete J., Gáspár A., Schmitt-Kopplin, P. (2009) Organic geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian basin II. (SE Hungary). 24th International Meeting on Organic Geochemistry Bremen, Germany. September 6th - 11th, 2009; (eds. K.-U. Hinrichs et al.) P-103, 203.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J., Kovács K., Tombácz E., Brukner-Wein A., Vető I. (2010) Hévízeink oldott szerves alkotói: eredetük és jelentőségük. In: Medencefejlődés és geológiai erőforrások: Víz, szénhidrogén, geotermikus energia (ed: Pál-Molnár E.) GeoLitera, Szeged., 2010., 96-98.
- Sajgó Cs. (2010) A magyarországi termálvíz kincs szervesgeokémiai jellemzése: termálvíz - kerogén/bitumen kölcsönhatás geokémiai kutatása, T48829 OTKA Zárójelentés
- Schmidt, V., and McDonald, D.A. (1979) The role in secondary porosity in the course of sandstone diagenesis: SEPM Special Publication 26, 175–207.

- Siskin, M., Brons, G., Katritzky, A. R., Balasubramanian, M. (1990) Aqueous organic chemistry. 1. Aquathermolysis: comparison with thermolysis in the reactivity of aliphatic compounds. *Energy & Fuels*, 4, 475-482.
- Siskin, M., Katritzky, A. R. (2001) Reactivity of organic compounds in superheated water: General background. *Chemical Reviews*, 101, 825–835.
- Su, K. W., Shen, J. C., Chang, Y. J., Huang, W. L. (2006) Generation of hydrocarbon gases and CO₂ from a humic coal: Experimental study on the effect of water, minerals and transition metals. *Organic Geochemistry* 37, 437-453.
- Surdam, R. C., Crossey, L. J. (1985) Organic-inorganic reactions during progressive burial: Key to porosity/permeability enhancement and/or preservation. *Royal Society of London, Philosophical Transactions*, 315A, p.135-156.
- Thurman, M. E. (1984) *Humic Substances I. Geochemistry, Characterization and Isolation*: New York, Wiley & Sons, 380 p.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin, 538 p.
- Torry, L., A., Kaminsky, R., Klein, M. T., Klotz, M. R. (1992) The effect of salts on hydrolysis in supercritical and near-critical water: Reactivity and availability. *The Journal of Supercritical Fluids*, 5, 163-168.
- Tóth J., Almási I. (2001) Interpretation of observed fluid potential patterns in a deep sedimentary basin under tectonic compression: Hungarian Great Plain, Pannonian Basin. *Geofluids* 1, 11-36.
- Urbancsek J. (1977) Magyarország mélyfúrású kútjainak katasztere, VII. kötet. A pannóniai medence mélységi víztározói. Országos Vízügyi Hivatal Vízgazdálkodási Intézet, Budapest, p. 546.
- Varsányi I. (1985) Humic acids in subsurface waters from the southern Great Plain, Hungary. *Acta Mineralogica Petrographica*, Szeged, XVII. 165-170.
- Varsányi I., Bertalan-Balogi M. (1985) Humic acid as an indicator of subsurface water movements. *Acta Mineralogica Petrographica*, XXVII, 171-174.
- Varsányi I. (1994) A Dél-Alföld felszín alatti vizei. Eredet, kémiai evolúció és vízmozgás a jelenlegi kémiai összetétel tükrében. *Hidrológiai Közöny*, 74, 193-201.

- Varsányi I., Matray, J. M., Ó. Kovács L. (1997) Geochemistry of formation waters in the Pannonian Basin (Southeast-Hungary). *Chemical Geology*, 140, 89-106.
- Varsányi I., Ó Kovács L., Kárpáti Z., Matray, J. M. (2002) Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary. *Chemical Geology*, 189, 165–182.
- Vető I., Bertalanné Balogi M. (1994) A hazai hévizes zóna kőzeteinek szerves anyaga (mennyiség, típus, érettség). Kárpát-medence vízkészlete és vízi környezetvédelme kongresszus I-II, Magyar Hidrológiai Társaság, Eger, 1994. október 17 – 21, I. kötet, 249-257.
- Vető, I., Klopp, Á., Horváth, I., Kárpáti, Z. (1997) Products of early maturation of organic matter in the formation waters of SE-Hungary (Pannonian Basin). *Geofluids II. '97. Contributions to the Second International Fluid Evolution, Migration and Interaction in Sedimentary Basins and Orogenic Belts* (eds. Hendry, J. P., Carey, P. F., Parnell, J., Ruffell, A. H., Worden, R. H.). Belfast, Észak-Írország, 1997 március 10-17., 311-312.
- Vető I., Horváth I., Tóth Gy. (1998) A szervesanyag éréstermékei az alföldi hévizekben. *Hidrológiai Közöny*, 78, 240-246.
- Vető I., Futó I., Horváth I., Szántó Zs. (2004a) Late and deep fermentative methanogenesis as reflected in the H-C-O-S isotopy of the methane-water system in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). *Organic Geochemistry*, 35, 713–723.
- Vető I., Horváth I., Tóth Gy. (2004b) A magyarországi termálvizek geokémiájának vázlata. *Magyar Kémiai Folyóirat* 109-110, 199-203.
- Vetter, A., Vieth-Hillebrand, A., Schettler, G., Seibt, A., Wolfgramm, M., Mangelsdorf, K. (2011) Biogeochemical monitoring of a shallow geothermally used aquifer in the North German Basin. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften* 39, 241-260.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J. J., Leeuw, J. W. D. (1979) Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1141-1144.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 403-413.

- White, D.E. (1965) Saline waters of sedimentary rocks. In: Fluids in Subsurface Environments (Young, A., Galley, J. E. eds.), Memoirs – American Association of Petroleum Geologists 4., 342-366.
- Willey, L. M., Kharaka, Y. K., Presser, T. S., Rapp, J. B., Barnes, I. (1975) Short chain aliphatic acid anions in oil field waters and their contribution to the measured alkalinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 1707-1711.
- Zakaria, M. P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H. (2002) Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology* 36, 1907–1918.

Internetes hivatkozások

<http://www.ihss.gatech.edu/aquatichafa.html>

<http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>

Függelék: a hévizekben és a kísérletekben mért szerves vegyületek koncentrációi

minta	kezelési idő	kezelési hőmérséklet	benzol	toluol	etilbenzol	m- és p-xilol	o-xilol	szirol	izopropilbenzol	n-propilbenzol	1-etil-3(4)-metilbenzol	1,3,5-trimetilbenzol
FA	72	220°C	0,6	1,9	0,2	0,3	0,1	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	250°C	1,1	9,1	0,8	0,5	0,4	11,5	0,0	0,0	0,1	0,0
FA	72	300°C	61,8	60,0	10,5	7,0	9,8	26,6	0,3	0,5	2,7	0,4
FA	72	320°C	355,9	98,7	23,2	15,4	24,5	26,7	0,7	1,0	6,7	1,0
HAFA	72	220°C	0,8	0,9	0,4	0,4	0,8	0,7	0,0	0,0	0,1	0,1
HAFA	72	250°C	6,3	29,2	3,6	13,7	10,3	5,4	0,3	0,3	5,1	1,1
HAFA	72	300°C	13,6	32,8	4,1	13,4	10,6	6,1	0,5	0,4	4,7	1,3
HAFA	72	320°C	37,2	82,0	13,1	31,8	27,3	20,2	0,8	0,8	12,2	2,0
HA	72	220°C	1,2	2,9	0,9	0,7	0,4	18,4	0,0	0,0	0,5	0,1
HA	72	250°C	2,5	19,6	7,6	1,4	1,2	58,4	0,0	0,0	0,7	0,1
HA	72	300°C	7,9	77,5	35,7	7,2	13,8	57,0	0,4	0,7	4,2	0,4
HA	72	320°C	15,5	76,5	43,6	9,8	20,7	17,6	0,5	1,0	5,9	0,5
SZÉN	72	220°C	3,4	1,3	0,1	0,2	0,1	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	250°C	1,7	1,8	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	300°C	8,4	10,2	1,4	2,6	3,5	1,7	0,0	0,1	0,5	0,2
SZEN	72	320°C	13,0	18,3	2,9	4,1	7,1	1,6	0,1	0,2	0,8	0,4
BIT	72	220°C	1,6	0,7	0,2	0,4	0,1	0,9	0,0	0,0	0,1	0,0
BIT	72	250°C	4,5	4,1	0,8	2,2	1,2	3,1	0,1	0,1	0,7	0,2
BIT	72	300°C	6,6	21,7	3,9	15,1	10,1	5,3	0,4	0,5	5,7	1,0
BIT	72	320°C	13,1	22,6	7,7	18,3	19,3	5,9	0,9	0,9	11,4	1,3
CSAP	72	220°C	0,8	6,8	0,2	0,9	0,1	31,4	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	250°C	1,4	56,9	4,2	2,2	0,4	177,3	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	300°C	3,3	94,8	13,7	2,8	1,8	118,5	0,2	0,0	0,8	0,1
CSAP	72	320°C	12,6	115,9	25,5	4,8	3,2	106,8	0,3	0,0	1,4	0,3
FA	24	220°C	0,6	1,3	0,4	0,4	0,3	4,6	0,0	0,0	0,2	0,0
FA	24	250°C	0,9	7,0	1,1	1,1	0,8	27,6	0,0	0,0	0,4	0,1
FA	24	300°C	16,8	31,5	6,2	3,3	6,1	43,3	0,1	0,3	2,0	0,2
FA	24	320°C	99,6	47,9	15,2	7,3	17,4	45,7	0,2	0,6	4,1	0,3

Függelék 1. Táblázat. Benzol és alkilbenzolok koncentrációi (µg/l) a kísérletekben I.

minta	kezelési idő	kezelési hőmérséklet	1-etil-2-metilbenzol	1,2,4-t rimetilbenzol	1,2,3-t rimetilbenzol	terc-butilbenzol	szek-butilbenzol	1-izopropil-4-metilbenzol	1,3-dietilbenzol	1,4-dietilbenzol	n-butilbenzol	1,3-diizopropil-benzol	1,3,5-t rietilbenzol
FA	72	220°C	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	250°C	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	300°C	1,3	4,7	3,7	0,0	0,0	0,4	0,8	0,3	0,0	0,0	0,0
FA	72	320°C	2,7	10,4	9,9	0,0	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	220°C	0,1	0,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	250°C	1,5	11,7	9,6	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	300°C	1,7	11,1	8,4	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	320°C	3,4	22,1	17,3	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	220°C	0,1	0,6	0,4	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	250°C	0,2	1,0	1,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	300°C	1,1	6,2	3,5	0,0	0,0	0,7	1,7	0,2	0,0	0,0	0,0
HA	72	320°C	1,3	8,6	5,4	0,0	0,0	0,7	2,6	0,4	0,0	0,0	0,0
SZÉN	72	220°C	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	250°C	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	300°C	0,3	2,0	2,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	320°C	0,5	3,3	3,7	0,0	0,0	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
BIT	72	220°C	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIT	72	250°C	0,2	0,9	2,6	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIT	72	300°C	1,2	8,4	17,1	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
BIT	72	320°C	1,8	15,4	19,9	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0
CSAP	72	220°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	250°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	300°C	0,3	0,8	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
CSAP	72	320°C	0,6	1,6	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
FA	24	220°C	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	250°C	0,1	0,7	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	300°C	0,6	3,1	1,5	0,0	0,0	0,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0
FA	24	320°C	1,3	7,8	3,2	0,0	0,0	0,5	1,1	0,3	0,0	0,0	0,0

Függelék 2. Táblázat. Benzol és alkilbenzokok koncentrációi (µg/l) a kísérletekben II.

minta	kezelési idő	kezelési hőmérséklet	naftalin	2-Me-naftalin	1-Me-naftalin	acenaftilén	acenaftén	fluorén	fenantrén	antracén	fluorantén
FA	72	220°C	3,1	4,8	1,7	0,2	1,2	2,3	7,5	0,1	1,8
FA	72	250°C	4,8	8,6	2,4	0,3	1,5	3,5	7,9	0,1	1,9
FA	72	300°C	7,4	11,2	4,1	0,5	7,4	8,7	7,5	0,8	3,0
FA	72	320°C	16,7	18,5	8,9	1,1	17,6	16,7	7,8	2,3	4,3
HAFA	72	220°C	4,8	8,2	2,9	0,3	1,3	2,9	11,0	0,1	0,9
HAFA	72	250°C	6,4	12,5	4,0	0,6	1,5	6,2	12,9	0,2	1,0
HAFA	72	300°C	12,3	17,8	8,5	4,7	11,7	47,4	14,2	0,7	1,9
HAFA	72	320°C	44,3	40,5	24,9	6,6	23,4	79,9	15,6	1,9	4,1
HA	72	220°C	1,3	0,6	0,7	0,1	0,3	0,4	2,5	0,2	0,3
HA	72	250°C	1,5	1,2	0,9	0,1	0,7	1,1	0,8	0,1	0,3
HA	72	300°C	3,6	3,1	2,1	0,3	2,3	3,2	4,2	1,0	0,9
HA	72	320°C	7,7	6,1	4,2	0,6	5,2	5,5	4,1	1,4	1,3
SZÉN	72	220°C	4,1	9,0	3,5	0,1	4,0	3,2	16,0	0,4	1,6
SZEN	72	250°C	4,2	10,0	3,7	0,1	3,6	2,8	14,0	0,3	1,6
SZEN	72	300°C	5,3	12,9	5,1	0,4	10,8	7,8	14,4	0,8	2,1
SZEN	72	320°C	10,0	19,4	8,6	0,9	25,5	10,9	12,6	2,0	2,3
BIT	72	220°C	0,5	0,3	0,2	0,0	0,0	0,4	7,0	0,0	1,3
BIT	72	250°C	0,8	0,7	0,6	0,1	0,2	1,3	8,6	0,5	1,5
BIT	72	300°C	3,3	4,6	3,8	0,5	1,0	2,6	10,1	1,1	1,6
BIT	72	320°C	12,2	14,5	12,4	2,4	5,3	3,6	11,8	1,3	1,8
CSAP	72	220°C	0,4	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2
CSAP	72	250°C	1,1	0,5	0,4	0,2	0,8	0,8	0,5	0,2	0,3
CSAP	72	300°C	1,2	1,4	1,1	0,2	1,4	1,7	0,7	0,3	0,5
CSAP	72	320°C	4,0	3,5	3,4	0,5	3,5	3,0	1,6	1,2	1,1
FA	24	220°C	2,2	0,6	0,3	0,1	0,3	0,5	2,5	0,2	0,4
FA	24	250°C	1,8	0,6	0,3	0,1	0,6	0,9	2,8	0,2	0,6
FA	24	300°C	2,2	0,7	0,3	0,2	0,8	1,3	2,7	0,3	0,7
FA	24	320°C	4,1	3,2	2,4	0,5	5,4	7,5	3,1	0,8	1,0

Függelék 3. Táblázat. PAH-ok koncentrációi (µg/l) a kísérletekben I.

minta	kezelési idő	kezelési hőmérséklet	pirén	benzo[a]antracén	krizén	benzo[b]fluorantén	benzo[k]fluorantén	benz[a]pirén	indeno[1,2,3,cd]pirén	dibenzo[a,h]antracén	benzo[g,h,i]perilén
FA	72	220°C	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	250°C	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	300°C	1,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	72	320°C	2,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	220°C	0,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	250°C	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	300°C	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
HAFA	72	320°C	2,1	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
HA	72	220°C	0,3	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	250°C	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	300°C	0,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HA	72	320°C	1,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SZEN	72	220°C	0,8	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1
SZEN	72	250°C	0,8	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2	0,1
SZEN	72	300°C	1,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3
SZEN	72	320°C	2,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1
BIT	72	220°C	1,8	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIT	72	250°C	2,1	0,4	0,4	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
BIT	72	300°C	2,4	0,4	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
BIT	72	320°C	3,2	0,5	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	220°C	0,5	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	250°C	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	300°C	0,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CSAP	72	320°C	1,4	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	220°C	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	250°C	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	300°C	0,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA	24	320°C	0,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Függelék 4. Táblázat. PAH-ok koncentrációi (µg/l) a kísérletekben II.

minta	kezelési idő (óra)	kezelési hőmérséklet	fenol	2-metil-fenol	3(4-)-metil- fenol	2,6-dimetil- fenol	2-etil-fenol	2,4-dimetil- fenol	2,5-dimetil- fenol
FA	72	220°C	0,12	0	0	0	0	0	0
FA	72	250°C	0,03	0,02	0	0	0	0	0
FA	72	300°C	0,03	0,08	0,01	0,06	0,01	0	0,02
FA	72	320°C	0,04	0,17	0,02	0,11	0,02	0,03	0,02
HAFA	72	220°C	0	0,01	0	0	0	0	0
HAFA	72	250°C	0,01	0	0	0	0	0	0
HAFA	72	300°C	0,05	0,05	0,01	0,01	0	0	0
HAFA	72	320°C	0,14	0,12	0,04	0,01	0,01	0	0,01
HA	72	220°C	0,41	0,03	0,01	0,01	0	0	0
HA	72	250°C	0,52	0,05	0,03	0	0	0	0
HA	72	300°C	0,91	0,25	0,13	0	0,01	0	0,02
HA	72	320°C	0,3	0,24	0,09	0,02	0,02	0,05	0,02
SZEN	72	220°C	0	0	0	0	0	0	0
SZEN	72	250°C	0,02	0,02	0	0	0	0	0
SZEN	72	300°C	0,03	0,08	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
SZEN	72	320°C	0,03	0,11	0	0,04	0,01	0,01	0,01
BIT	72	220°C	0,01	0,01	0	0	0	0	0
BIT	72	250°C	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0	0,01
BIT	72	300°C	0,03	0,1	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02
BIT	72	320°C	0,08	0,21	0,1	0,07	0,03	0,04	0,03
CSAP	72	220°C	0	0	0	0	0	0	0
CSAP	72	250°C	0	0	0	0	0	0	0
CSAP	72	300°C	0,02	0,02	0	0,02	0	0	0
CSAP	72	320°C	0,01	0,02	0	0,02	0	0	0,01
FA	24	220°C	0,04	0	0	0	0	0	0
FA	24	250°C	0,06	0,02	0	0	0	0	0
FA	24	300°C	0,12	0,09	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01

Függelék 5. Táblázat. Fenolok koncentrációi (mg/l) a kísérletekben I.

minta	kezelési idő (óra)	kezelési hőmérséklet	4-etil-fenol	3,5-dimetil- fenol	2,3-dimetil- fenol	3,4-dimetil- fenol	2-izopropil- fenol	2,3,5-trimetil- fenol
FA	72	220°C	0	0	0	0	0	0
FA	72	250°C	0	0	0	0	0	0
FA	72	300°C	0	0	0	0	0	0
FA	72	320°C	0	0	0,01	0	0	0
HAFA	72	220°C	0	0	0	0	0	0
HAFA	72	250°C	0	0	0	0	0	0
HAFA	72	300°C	0	0	0	0	0	0
HAFA	72	320°C	0	0,01	0	0	0	0
HA	72	220°C	0	0	0	0	0	0
HA	72	250°C	0	0	0	0	0	0
HA	72	300°C	0	0	0	0	0	0
HA	72	320°C	0	0,01	0	0	0	0
SZÉN	72	220°C	0	0	0	0	0	0
SZEN	72	250°C	0	0	0	0	0	0
SZEN	72	300°C	0	0	0	0	0,01	0,01
SZEN	72	320°C	0	0	0,01	0	0,01	0,01
BIT	72	220°C	0	0	0	0	0	0
BIT	72	250°C	0	0,01	0	0	0,01	0
BIT	72	300°C	0,12	0,02	0,01	0,02	0,03	0
BIT	72	320°C	0	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02
CSAP	72	220°C	0	0	0	0	0	0
CSAP	72	250°C	0	0	0	0	0	0
CSAP	72	300°C	0	0	0	0	0	0
CSAP	72	320°C	0	0	0	0	0	0
FA	24	220°C	0	0	0	0	0	0
FA	24	250°C	0	0	0	0	0	0
FA	24	300°C	0	0	0	0	0,01	0

Függelék 6. Táblázat. Fenolok koncentrációi (mg/l) a kísérletekben II.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	Benzol	Toluol	Etil-benzol	m+p.-Xilol	o.-Xilol	Sztirol	izopropil-benzol
TMV004	Lenti	75,4	10,3	9,9	8,6	2,1	0,1	0,2
TMV005	Babócsa	78,2	0	5,8	0	1,7	0,1	0,5
TMV007	Hajdúszoboszló	0	0,1	0	0	0	0	0
TMV008	Hajdúszoboszló	250	27,2	4	0	3,3	0	0,1
TMV009	Berekfürdő	2,1	1,2	0,1	0,2	0,1	0	0
TMV010	Földes K-29	200	12,1	0,8	0	0,4	0	0
TMV011	Füzesgyarmat	0,9	2,8	1,5	0	0,6	0	0,1
TMV012	Eger	3,9	0,5	0	0	0	0	0
TMV013	Egerszalók	1,8	0,9	0	0	0	0	0
TMV014	Csengele	3,1	1,1	0,2	0,2	0	0	0
TMV015	Kiskunhalas	0	0,6	0	0	0	0	0
TMV016	Öcsöd	29,6	33,6	6,4	14,3	7,2	0,5	0,2
TMV017	Szolnok	4,9	1,8	0,3	0,2	0,3	0	0,1
TMV019	Nagybánhegyes	181,7	158,4	152,6	400	90,7	5,4	1,2
TMV020	Sarkad	0	0	0,2	0,1	0,9	0,1	0
TMV021	Deszk	70,7	75,7	51,1	1,4	28	3,4	0,5
TMV022	Zalaegerszeg	5,8	2,5	0,7	1,2	0,3	0,1	0
TMV023	Zalakaros	174,8	51,3	1,5	5,7	4,6	0,5	0
TMV024	Domaszék 5-159	650	49,8	22,3	42,8	15,8	0,2	0,2
TMV025	Domaszék 5-43	250	58,9	63,8	75,9	50	1,3	0,9
TMV026	Szeged	65,9	13,3	16,4	19,9	29,4	0	0,2
TMV027	Szeged	0	0,3	0,2	1,5	0	0	0
TMV028	Szeged 5-94	138,7	55,8	25,5	40,3	21,4	0,6	0,4
TMV029	Szeged, 5-209	550	70	36,4	55,6	26	0,6	0,4
TMV030	Ásotthalom	1150	122,7	124,9	112,4	50	20	47,9
TMV031	Szolnok, 15-93	1300	124,7	172,4	137,3	50	17,3	7,1
TMV032	Végegyháza	48	48,7	38,6	113,4	20	0	0,5
TMV033	Tótkomlós 3-105	27,2	14,9	9,7	13,9	5	0	0
TMV034	Algyő 5-261	6,8	0	0	1	0	0	0
TMV035	Algyő 5-262	12,3	0	0	1,6	0	0	0
TMV036	Szarvas 3-263	48	68,7	37	61,2	24,6	0	0
TMV037	Szarvas	23,3	31,7	8	23,7	11,8	0	0
TMV038	Gyula	4,5	1,6	1,6	1,5	0,9	0	0
TMV039	Gyula	15,8	19,8	6,2	15,3	7,6	0	0
TMV040	Orosháza	46,7	40,5	15,3	28,9	14	0	0,3
TMV041	Makó	5,3	5,3	3,9	4,7	2,3	0	0
TMV042	Hódmezővásárhely	21,9	14	10,1	17,2	3,6	0	0

Függelék 7. Táblázat. Benzol és alkilbenzokok koncentrációi (µg/l) a hévizekben I.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	n.-Propil-benzol	1,3,5-trimetil-benzol	terc.-butil-benzol	1,2,4-trimetil-benzol	sec.-butil-benzol	p.-izopropil-toluol	n.-butil-benzol
TMV004	Lenti	0,4	0,8	0	7,8	0,5	1,7	0
TMV005	Babócsa	0,2	1,2	0,2	2,5	0,3	0,3	0,3
TMV007	Hajdúszoboszló	0	0	0	0	0	0	0
TMV008	Hajdúszoboszló	0,1	0	0,9	0	0	0	0
TMV009	Berekfürdő	0	0	0	0,1	0	0	0
TMV010	Földes K-29	0	0	0	0	0	0	0
TMV011	Füzesgyarmat	0,1	0	0,2	0	0	0,1	0
TMV012	Eger	0	0	0	0	0	0	0,1
TMV013	Egerszalók	0	0	0	0	0	0	0,1
TMV014	Csengele	0	0,1	0	0,1	0	0	0
TMV015	Kiskunhalas	0	0	0	0	0	0	0,2
TMV016	Öcsöd	0,1	0,6	0	4,3	0	0,6	0,5
TMV017	Szolnok	0	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1
TMV019	Nagybánhegyes	0,9	2	0	80,7	0,1	2,7	0
TMV020	Sarkad	0	0,4	0	0,1	0	0,4	0
TMV021	Deszk	0,9	3,2	0	110	0,1	2,7	0
TMV022	Zalaegerszeg	0	0,1	0	0,8	0	0,1	0
TMV023	Zalakaros	0	0,2	0	1,1	0	0	0
TMV024	Domaszék 5-159	0,2	1,8	0	20	0,1	0,6	2,1
TMV025	Domaszék 5-43	2,9	7,9	0	20	0,5	8,2	2,8
TMV026	Szeged	0,5	16,2	0	21	0	0	0
TMV027	Szeged	0	0	0	0,9	0	0	0
TMV028	Szeged 5-94	0,6	3,6	0	27	0	0,6	0,6
TMV029	Szeged, 5-209	0,5	3,6	0	20	0,1	0,8	0,7
TMV030	Ásotthalom	20	20	0	20	5,8	6,5	10,8
TMV031	Szolnok, 15-93	12,2	54,7	0	20	0,3	1,6	2,3
TMV032	Végegyháza	0,9	0	0	40,3	0	0,4	0,7
TMV033	Tótkomlós 3-105	0	0	0	4,1	0	0	0
TMV034	Algyő 5-261	0	0	0	1,4	0	0	0
TMV035	Algyő 5-262	0	0	0	0,5	0	0	0
TMV036	Szarvas 3-263	0,6	0	0	26,3	0	0,6	0
TMV037	Szarvas	0	0	0	3,2	0	0	0
TMV038	Gyula	0	0	0	1	0	0	0
TMV039	Gyula	0	0,2	0	2,8	0	0	0
TMV040	Orosháza	0,4	0	0	8,3	0	0,5	0
TMV041	Makó	0	0	0	5,2	0	0,7	0
TMV042	Hódmezővásárhely	0	0	0	14,3	0	0	0

Függelék 8. Táblázat. Benzol és alkilbenzolok koncentrációi (µg/l) a hévizekben II.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	Naftalin	Acenaftén	Fluorén	Fenantrén	Antracén	Fluorantén	Pirén	Benz(a) antracén
TMV004	Lenti	392	298	194,2	1278	6,96	0	35,8	0
TMV005	Babócsa	149,6	163	312	692	0	190	33,4	0
TMV007	Hajdúszoboszló	77,8	49	94	332	12,1	30	10,2	0
TMV008	Hajdúszoboszló	17500	3140	4860	4100	52,6	352	138	0
TMV009	Berekfürdő	242	143	208	412	39,8	97,8	106	0
TMV010	Földes K-29	1048	1272	2160	1430	50	220	60,2	0
TMV011	Füzesgyarmat	2060	2160	10360	3100	109	738	276	7,72
TMV012	Eger	33,6	11,8	71,2	60	0	14,4	6,4	0
TMV013	Egerszalók	109,4	30,4	240	192	13,1	40,2	49,4	0
TMV014	Csengele	68,4	56,6	128,6	152	25,6	52,8	12	0
TMV015	Kiskunhalas	886	1204	1730	2860	56,6	850	270	0
TMV016	Öcsöd	7300	422	1824	2380	147	252	76	9,4
TMV017	Szolnok	1960	1336	886	406	34,4	300	100	3,8
TMV019	Nagybánhegyes	23500	3740	8050	3740	49,5	424	82,5	0
TMV020	Sarkad	706	212	223	229	25,7	55,3	30,8	1,92
TMV021	Deszk	8340	1570	4130	2010	74,2	190	45,3	8
TMV022	Zalaegerszeg	39,3	6,62	0	0	0	11,7	24	2,29
TMV023	Zalakaros	21700	83,8	0	7570	0	155	213	0
TMV024	Domaszék 5-159	12,91	0	8,49	0	0	0	0	0
TMV025	Domaszék 5-43	18,12	58,8	215,1	0	238	0	50,2	11,6
TMV026	Szeged	283,3	0	87,4	0	0	0	0	0
TMV027	Szeged	3600	760	468	1308	34,6	242	0	23
TMV028	Szeged 5-94	133,2	0	7,6	0	0	0	0	1,5
TMV029	Szeged, 5-209	3674	974	584	1366	29,4	182	0	20,8
TMV030	Ásotthalom	0	0	0	1004	764	322	0	41,6
TMV031	Szolnok, 15-93	7336	690	324	804	37,6	81,4	0	31,8
TMV032	Végegyháza	4604	446	7,52	210	0	0	0	0
TMV033	Tótkomlós 3-105	6024	0	0	748	162	610	29	5
TMV034	Algyő 5-261	410	83,4	19,8	98	0	10,2	0	0
TMV035	Algyő 5-262	988	374	144,6	1160	22,4	200	0	32
TMV036	Szarvas 3-263	6062	352	362	976	56	23,2	0	0
TMV037	Szarvas	2070	36,2	51,8	30,2	0	0	30,2	43,4
TMV038	Gyula	432	147	23,2	179	14	39,4	0	113
TMV039	Gyula	1962	0	34	276	0	0	58,4	12,9
TMV040	Orosháza	5334	104	434	2058	348	0	362	34
TMV041	Makó	4996	155	536	2024	674	98,8	368	58,8
TMV042	Hódmezővásárhely	2630	0	652	1381	46	17	0	0

Függelék 9. Táblázat. PAH-ok koncentrációi (µg/l) a hévizekben I.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	Krizén	Benz(b) fluorantén	Benz(k) fluorantén	Benz(a) pirén	Dibenz(a,h) antracén	Benz(g,h,i) perilén	Indeno(1,2,3-cd) pirén
TMV004	Lenti	2,08	7,44	2,42	3,98	0	0	0
TMV005	Babócsa	2,76	2,5	0,2	0,26	0	0	0
TMV007	Hajdúszoboszló	11,8	1,74	0,48	0,94	0	0	0
TMV008	Hajdúszoboszló	0	0	0	0	0	0	0
TMV009	Berekfürdő	166	20,8	3,32	2,9	0	0	0
TMV010	Földes K-29	46	2,56	0,3	0,5	0	0	0
TMV011	Füzesgyarmat	260	0	1,28	2,9	0	0	0
TMV012	Eger	0	0	0	0	0	0	0
TMV013	Egerszalók	0	0	0,34	0,66	0	0	0
TMV014	Csengele	11,2	4,08	0,26	0,42	0	0	0
TMV015	Kiskunhalas	0	22,8	1,42	2,38	0	0	0
TMV016	Öcsöd	49,8	5	0,2	1,2	0	0	0
TMV017	Szolnok	15	1,8	0,2	0	0	0	0
TMV019	Nagybánhegyes	0	9,24	0,48	0,56	0	0	0
TMV020	Sarkad	5,64	4,02	0,37	1,03	0	0	0
TMV021	Deszk	59,8	3,7	0,3	0,47	0	0	0
TMV022	Zalaegerszeg	4,44	0	0	0	0	0	0
TMV023	Zalakaros	0	8,1	0,47	1,08	0	0	0
TMV024	Domaszék 5-159	0	0	0	0	0	0	0
TMV025	Domaszék 5-43	11,4	0	0	0	0	0	0
TMV026	Szeged	0	0	0	0	0	0	0
TMV027	Szeged	19,5	0	0	0	0	0	0
TMV028	Szeged 5-94	0	0	0	0	0	0	0
TMV029	Szeged, 5-209	17,4	0	0	0	0	0	0
TMV030	Ásotthalom	0	0	0	0	0	0	0
TMV031	Szolnok, 15-93	0	0	0	0	0	0	0
TMV032	Végegyháza	0	0	0	0	0	0	0
TMV033	Tótkomlós 3-105	0	2,62	0	0	0	0	0
TMV034	Algyő 5-261	0	0	0	0	0	0	0
TMV035	Algyő 5-262	12,5	0	0	0	0	0	0
TMV036	Szarvas 3-263	0	0	0	0	0	0	0
TMV037	Szarvas	0	6,84	0	0	0	0	0
TMV038	Gyula	6,32	0	0	0	0	0	0
TMV039	Gyula	13,7	0	0	0	0	0	0
TMV040	Orosháza	0	0	0	0	0	0	0
TMV041	Makó	0	0	0	0	0	0	0
TMV042	Hódmezővásárhely	2	0	0	0	0	0	0

Függelék 10. Táblázat. PAH-ok koncentrációi (µg/l) a hévizekben II.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	fenol	2-metil-fenol	3-metil-fenol	4-metil-fenol	2.3-dimetil-fenol	2.5- és 2.4-dimetil-fenol	2.6-dimetil-fenol	3.4- és 3.5-dimetil-fenol
TMV004	Lenti	0	0	0	0	0	0	0	48
TMV005	Babócsa	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV007	Hajdúszoboszló	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV008	Hajdúszoboszló	0	0	0	10,6	0	10	0	32
TMV009	Berekfürdő	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV010	Földes K-29	0	0	8	0	0	0	0	0
TMV011	Füzesgyarmat	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV012	Eger	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV013	Egerszalók	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV014	Csengele	0	5,2	18,6	14,7	0	0	0	0
TMV015	Kiskunhalas	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV016	Öcsöd	1070	249	256,6	410	12	78	2,8	32
TMV017	Szolnok	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV019	Nagybánhegyes	27,5	89,2	274,9	1,7	34	20	0	70
TMV020	Sarkad	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV021	Deszk	1626	142	1073,4	848,4	39	232	7,7	204
TMV022	Zalaegerszeg	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV023	Zalakaros	235,7	20,4	38,4	0	0	0	0	0
TMV024	Domaszék 5-159	1218	314	754,6	657	39	227	27	153
TMV025	Domaszék 5-43	343,3	33,4	315,4	159,4	13	32	0	52
TMV026	Szeged	79,5	3,3	0	8,6	0	0	0	4
TMV027	Szeged	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV028	Szeged 5-94	1538	228	88,7	488,7	46	252	10	174
TMV029	Szeged, 5-209	0	110	0	0	46	158	7,8	133
TMV030	Ásotthalom	325,8	65,2	71,7	85,4	6,4	59	17	18
TMV031	Szolnok, 15-93	0	0	0	0	0	7,3	0	3,1
TMV032	Végegyháza	1138	168	769,1	728,9	20	98	11	115
TMV033	Tótkomlós 3-105	1211	266	365,5	661,8	16	210	19	63
TMV034	Algyő 5-261	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV035	Algyő 5-262	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV036	Szarvas 3-263	2039	722	760,5	1360	31	356	19	134
TMV037	Szarvas	2454	1110	895	340,7	46	556	97	137
TMV038	Gyula	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV039	Gyula	0	371	0	0	61	502	65	67
TMV040	Orosháza	1268	345	330,7	607,7	22	240	27	47
TMV041	Makó	0	0	0	0	0	0	0	3,6
TMV042	Hódmezővásárhely	11	0	0	0	0	0	0	0

Függelék 11. Táblázat. Fenolok koncentrációi (µg/l) a hévizekben I.

Eredeti jelölés	mintavétel helye	2-etil-fenol	4-etil-fenol	2,3,5-trimetil-fenol	2,4,5-trimetil-fenol	trimetil-fenol	3-(1-metil)-etil-fenol	4-etil-2-metil-fenol	fenol-származék
TMV004	Lenti	0	2,3	3,1	0	0	0	9,1	0
TMV005	Babócsa	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV007	Hajdúszoboszló	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV008	Hajdúszoboszló	0	21	2,1	0	0	0	11	0
TMV009	Berekfürdő	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV010	Földes K-29	0	4,9	0	0	0	0	0	0
TMV011	Füzesgyarmat	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV012	Eger	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV013	Egerszalók	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV014	Csengele	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV015	Kiskunhalas	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV016	Öcsöd	5,6	21	4,9	4,1	8,1	0	11	12
TMV017	Szolnok	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV019	Nagybánhegyes	22	191	0	0	0	12	50	107
TMV020	Sarkad	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV021	Deszk	51	338	14	0	17	30	147	136
TMV022	Zalaegerszeg	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV023	Zalakaros	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV024	Domaszék 5-159	34	211	25	12	16	16	107	91
TMV025	Domaszék 5-43	8,3	80	3,6	0	5,1	5,3	12	40
TMV026	Szeged	0	7,2	0	0	0	0	0	0
TMV027	Szeged	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV028	Szeged 5-94	47	242	18	0	14	21	145	110
TMV029	Szeged, 5-209	43	308	1,7	0	5,3	28	147	119
TMV030	Ásotthalom	3,3	7,7	0	30	15	0	8	0
TMV031	Szolnok, 15-93	0	4,4	3,7	0	0	0	0	3,2
TMV032	Végegyháza	15	94	9	3,6	5,7	3	50	3,7
TMV033	Tótkomlós 3-105	14	49	18	33	29	1,8	35	5,6
TMV034	Algyő 5-261	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV035	Algyő 5-262	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV036	Szarvas 3-263	19	43	23	30	34	3,1	34	4,3
TMV037	Szarvas	13	83	45	90	52	8	36	28
TMV038	Gyula	0	0	0	0	0	0	0	0
TMV039	Gyula	24	131	76	70	81	15	66	43
TMV040	Orosháza	12	49	10	46	34	0	30	6,5
TMV041	Makó	1,3	17	1,5	0	0	0	2,8	0
TMV042	Hódmezővásárhely	0	0	0	0	0	0	0	0

Függelék 12. Táblázat. Fenolok koncentrációi (µg/l) a hévizekben II.